化学镀技术1000问

陈加福 主编

问题来源于实践，突出实用性

解答服务于实践，强调针对性



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

电镀技术 1000 问

主　编　潘继民

副主编　夏　静　陈　永　李立碑

参　编　时爱菊　赵靖宇　孙玉福　刘胜新　翟　震
陈慧敏　李立里　侯晓丽　王志刚　张冠宇
赵　丹　孙华为　杨　娟　邓　晶　吴珊珊
颜新奇　丛康丽　李二兴　张靓颖　隋方飞
刘　茜　毛　磊　张富生　顾　健　贠东海

主　审　张金凤



机 械 工 业 出 版 社

本书以问答的形式全面系统地介绍了电镀技术的相关知识。内容包括电镀基础知识、电镀预处理、电镀单金属、电镀合金、特种电镀、电镀设备、镀层性能的检测、常用电镀溶液分析、电镀环保与污染控制，共计1000个问题。本书语言简洁扼要，内容通俗易懂，数据准确翔实，针对性和实用性强，便于读者有针对性地快速查阅并解决电镀实际生产中的技术问题。

本书适合于从事电镀技术的工程技术人员和电镀工人阅读，也可供各类培训院校相关专业师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

电镀技术1000问/潘继民主编. —北京：机械工业出版社，2010.10

ISBN 978-7-111-51327-8

Ⅰ.①电…　Ⅱ.①潘…　Ⅲ.①电镀-技术-问答　Ⅳ.①TQ153-44

中国版本图书馆CIP数据核字（2010）第182470号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号　邮政编码100037）

策划编辑：陈保华　责任编辑：李建秀　版式设计：霍永明

责任校对：肖　琳　封面设计：姚　毅　责任印制：李　洋

北京机工印刷厂印刷（三河市南杨庄国丰装订厂装订）

2011年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm・28.75印张・660千字

0001—3000册

标准书号：ISBN 978-7-111-51327-8

定价：78.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务　　　　　　　　　　　　策划编辑：（010）88379734

社服务中心：（010）88361066　网络服务

销 售 一 部：（010）68326294　门户网：http://www.cmpbook.com

销 售 二 部：（010）88379649　教材网：http://www.cmpedu.com

读者服务部：（010）68993821　**封面无防伪标均为盗版**

前　言

电镀是金属表面处理的重要组成部分，随着科学技术的进步与发展，电镀已形成一个专门的研究领域并构成了庞大的产业，特别是机械制造、仪器仪表、交通工具、电子信息和航空航天等部门，对电镀技术提出了更多更高的要求。传统电镀工艺技术需要不断改进和提高，电镀新工艺和新技术需要不断开发和研制，社会进步和环境保护的要求对电镀工作者也提出了新的挑战。

为了满足电镀工作者对实用电镀技术的需求和提高他们解决实际问题的能力，我们广泛征求了广大电镀工作者的意见，结合多年的教学、科研和工作实践，针对电镀生产中经常出现的问题和遇到的难题，编写了这本《电镀技术 1000 问》。本书语言简洁扼要，内容通俗易懂，数据准确翔实，查阅快捷方便，侧重应用技术和解决工业生产中经常遇到的实际问题，针对性和实用性强。编写时针对相关问题的回答注入了新的内容，并对已经过时的工艺问题作了删减，紧跟当前电镀技术的发展趋势。本书既有手册一样的功效，又丰富了解决工业生产中实践技术难题的知识。

本书以问答的形式全面系统地介绍了电镀技术的相关知识，全书共 9 章，共计 1000 个问题。内容包括电镀基础知识、电镀预处理、电镀单金属、电镀合金、特种电镀、电镀设备、镀层性能的检测、常用电镀溶液分析、电镀环保与污染控制。本书适合于从事电镀技术的工程技术人员和电镀工人阅读，也可供各类培训院校相关专业师生参考。

本书由郑州大学的潘继民任主编，夏静、陈永、李立碑任副主编。参加编写的人员还有时爱菊、赵靖宇、孙玉福、刘胜新、翟震、陈慧敏、李立里、侯晓丽、王志刚、张冠宇、赵丹、孙华为、杨娟、邓晶、吴珊珊、颜新奇、丛康丽、李二兴、张靓颖、隋方飞、刘茜、毛磊、张富生、顾健、贠东海。张金凤老师对全书进行了详细审阅。

在本书编写过程中，我们参考了国内外同行的大量文献资料，谨向有关人员表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，错误和纰漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编　者

目　　录

前言
第 1 章　化学镀基本知识 …… 1
1.1　化学镀的特点 …… 1
1.1.1　什么是化学镀？ …… 1
1.1.2　化学镀有何特点？ …… 1
1.1.3　化学镀与电镀有什么区别？ …… 1
1.2　化学镀基本原理 …… 2
1.2.1　化学镀的基本原理是什么？ …… 2
1.2.2　发生化学镀反应应具备哪些条件？ …… 4
1.3　化学镀的应用 …… 4
1.3.1　化学镀的常用材料及应用范围有哪些？ …… 4
1.3.2　化学合金镀层的特点和应用有哪些？ …… 4
1.3.3　化学复合镀层的特点和应用有哪些？ …… 5
第 2 章　化学镀的预处理 …… 6
2.1　粗糙表面的整平 …… 6
2.1.1　金属化学镀预处理的意义是什么？ …… 6
2.1.2　化学镀预处理需要进行哪些基本工序？ …… 6
2.1.3　什么是磨光？ …… 7
2.1.4　如何确定磨光时磨轮的最佳速度？ …… 7
2.1.5　对工件表面划伤和凹坑的整形有哪些要求？ …… 7
2.1.6　工件化学镀前的表面粗糙度值和圆角有哪些要求？ …… 7
2.1.7　如何选择磨光时磨料材料？ …… 8
2.1.8　如何选择磨光时磨料的粒度？ …… 9
2.1.9　如何选用磨光轮？ …… 9
2.1.10　磨光轮的制作方法有哪些？ …… 9
2.1.11　使用磨光轮时的注意事项有哪些？ …… 9
2.1.12　磨光时金刚砂自行脱落的原因及解决方法有哪些？ …… 10
2.1.13　磨光带磨光有何特点？ …… 10
2.1.14　磨光带磨光中接触轮的特性与用途有哪些？ …… 10
2.1.15　如何选择磨光带的磨光参数？ …… 11
2.1.16　什么是机械抛光？ …… 12
2.1.17　机械抛光有哪些类型？ …… 12
2.1.18　机械抛光与磨光有何异同？ …… 12
2.1.19　常用抛光轮有哪些种类？ …… 12
2.1.20　如何选择抛光轮的转速？ …… 13

2.1.21　抛光膏的种类及应用范围有哪些？ …… 13
2.1.22　抛光膏残留在工件缝隙中对后续施镀有何危害？ …… 13
2.1.23　什么是化学抛光？ …… 13
2.1.24　钢铁工件如何进行化学抛光？ …… 14
2.1.25　钢铁工件化学抛光时有哪些注意事项？ …… 14
2.1.26　铜及铜合金工件如何进行化学抛光？ …… 15
2.1.27　铝及铝合金工件如何进行化学抛光？ …… 15
2.1.28　什么是电化学抛光？ …… 15
2.1.29　电化学抛光具有哪些优点？ …… 16
2.1.30　电化学抛光具有哪些缺点？ …… 16
2.1.31　钢铁工件如何进行电化学抛光？ …… 16
2.1.32　如何对铜及铜合金工件进行电化学抛光？ …… 17
2.1.33　铝及铝合金工件如何进行碱性电化学抛光？ …… 17
2.1.34　铝及铝合金工件如何进行磷酸基电化学抛光？ …… 18
2.1.35　钛及钛合金工件如何进行电化学抛光？ …… 18
2.1.36　镍及镍合金工件如何进行电化学抛光？ …… 19
2.1.37　使用通用电解液进行电化学抛光时采用怎样的工艺条件？ …… 19
2.1.38　什么是刷光？操作时有哪些注意事项？ …… 19
2.1.39　常用刷光轮有哪些类型？ …… 20
2.1.40　金属丝刷光轮的类型及用途有哪些？ …… 20
2.1.41　什么是成批光饰？ …… 21
2.1.42　不同的光饰方法有何优缺点？ …… 21
2.1.43　如何选择成批光饰用磨料？ …… 22
2.1.44　如何选用合适的磨料与工件体积比？ …… 23
2.1.45　什么是振动光饰？ …… 23
2.1.46　喷砂有何用途？ …… 23
2.1.47　喷砂常用磨料有哪些？ …… 24
2.1.48　喷砂的种类有哪些？ …… 24
2.1.49　喷丸与喷砂有何异同点？ …… 24
2.1.50　喷丸强度受哪些因素影响？ …… 24
2.1.51　什么是滚光？ …… 25
2.1.52　滚光用滚筒有哪些类型？ …… 25
2.2　脱脂 …… 25
2.2.1　脱脂的目的是什么？ …… 25
2.2.2　常用的脱脂方法有哪些？ …… 26
2.2.3　如何检验脱脂是否彻底？ …… 26
2.2.4　有机溶剂脱脂有何特点？ …… 27
2.2.5　脱脂常用的有机溶剂有哪些？ …… 27
2.2.6　用三氯乙烯脱脂时有哪些注意事项？ …… 27
2.2.7　什么是化学脱脂？化学脱脂有哪些类型？ …… 28

2.2.8 常用碱性脱脂工艺有哪些？ …… 28
2.2.9 常用酸性脱脂工艺有哪些？ …… 29
2.2.10 常用乳化脱脂溶液的组分是什么？ …… 29
2.2.11 什么是电化学脱脂？ …… 30
2.2.12 电化学脱脂的特点和适用范围是什么？ …… 30
2.2.13 影响电化学脱脂效果的因素有哪些？ …… 30
2.2.14 电化学脱脂的工艺有哪些？ …… 31
2.2.15 什么是滚筒脱脂？ …… 31
2.2.16 滚筒脱脂前的滚光操作有何要求？ …… 31
2.2.17 什么是常温脱脂？ …… 32
2.2.18 常温脱脂有哪些注意事项？ …… 32
2.2.19 什么是超声波脱脂？ …… 32
2.2.20 超声波脱脂有何特点？ …… 33
2.2.21 如何控制喷淋脱脂时的出泡量？ …… 33
2.3 浸蚀 …… 33
2.3.1 什么是浸蚀？ …… 33
2.3.2 常用的浸蚀剂有哪些？ …… 34
2.3.3 什么是缓蚀剂？ …… 35
2.3.4 什么是电化学浸蚀？ …… 35
2.3.5 电化学浸蚀有哪些种类？ …… 35
2.3.6 什么是阴极一阳极联合电化学浸蚀？ …… 35
2.3.7 钢铁工件的化学浸蚀工艺有哪些？ …… 35
2.3.8 钢铁工件的电化学浸蚀工艺有哪些？ …… 37
2.3.9 钛、钨、铬等金属及其合金的电化学浸蚀工艺有哪些？ …… 37
2.3.10 不锈钢和耐热钢的浸蚀工艺有哪些？ …… 37
2.3.11 铜和铜合金工件的浸蚀工艺有哪些？ …… 39
2.3.12 镁和镁合金工件化学浸蚀工艺有哪些？ …… 39
2.3.13 铝及铝合金工件的化学浸蚀工艺有哪些？ …… 41
2.3.14 锌及锌合金工件的浸蚀工艺有哪些？ …… 41
2.3.15 锌、镉及其合金的浸蚀工艺有哪些？ …… 42
2.3.16 铅、锡及其合金的浸蚀工艺有哪些？ …… 42
2.3.17 钛、钨及其合金的浸蚀工艺有哪些？ …… 43
2.3.18 一步脱脂浸蚀工艺有哪些？ …… 43
2.3.19 为什么工件要进行钝化处理？钝化处理工艺有哪些？ …… 43
2.4 不同基体金属的化学镀预处理 …… 44
2.4.1 铝及铝合金在化学镀时预处理有何特点？ …… 44
2.4.2 如何选择铝浸锌预处理工艺？ …… 44
2.4.3 普通铝及铝合金浸重金属预处理工艺有哪些？ …… 45
2.4.4 铸铝浸重金属预处理工艺有哪些？ …… 45
2.4.5 铝及铝合金化学镀预处理有哪些注意事项？ …… 45

2.4.6 锌合金压铸件化学镀预处理有哪些注意事项？ …… 45
2.4.7 锌压铸件在化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 46
2.4.8 镁合金化学镀预处理有哪些注意事项？ …… 46
2.4.9 镁合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 46
2.4.10 钛及钛合金化学镀预处理采用怎样的工艺流程？ …… 47
2.4.11 钛及钛合金的化学浸蚀法采取怎样的工艺流程？ …… 47
2.4.12 钛及钛合金的电化学浸蚀法采取怎样的工艺流程？ …… 48
2.4.13 什么是钛及钛合金镀前的喷砂浆处理法？ …… 49
2.4.14 弹簧钢的化学镀预处理有哪些注意事项？ …… 49
2.4.15 不锈钢活化工艺有哪些类型？ …… 49
2.4.16 不锈钢工件采用怎样的预处理工艺流程？ …… 49
2.4.17 钢铁工件化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 49
2.4.18 铜及铜合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 50
2.4.19 镍的不同表面状态应分别用什么方法预处理？ …… 50
2.4.20 镍及镍合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 50
2.4.21 高碳钢和低合金钢化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 51
2.4.22 铬上镀铬采用怎样的预处理工艺流程？ …… 51
2.4.23 粉末冶金工件采用怎样的预处理工艺流程？ …… 52
2.4.24 钨及钨合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 52
2.4.25 钼及钼合金化学时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 52
2.4.26 铅及铅合金化学镀预处理有何特点？ …… 53
2.4.27 铅及铅合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？ …… 53
第3章 化学镀镍 …… 54
3.1 化学镀镍机理的几种假说 …… 54
3.1.1 以次磷酸为还原剂的镍磷共沉积机理是什么？ …… 54
3.1.2 以硼氢化钠和二甲氨基硼烷为还原剂的镍磷共沉积机理是什么？ …… 55
3.1.3 统一机理的内容是什么？ …… 56
3.2 化学镀镍反应的特点 …… 56
3.2.1 化学镀镍反应的最大特点是什么？ …… 56
3.2.2 化学镀镍反应进行的必要条件是什么？ …… 56
3.3 化学镀镍基合金反应的热力学可能性 …… 57
3.3.1 镍离子还原反应的电位-pH 曲线是什么？ …… 57
3.3.2 镍离子的水解反应的电位-pH 曲线是什么？ …… 57
3.3.3 氢氧化镍还原的电位-pH 曲线是什么？ …… 58
3.3.4 磷-水体系的电位-pH 图是什么？ …… 59
3.3.5 镍-磷与镍-水体系电位-pH 图的叠加结果如何？ …… 60
3.3.6 如何从热力学上判断镍基三元合金共沉积的还原可能性？ …… 60
3.3.7 如何用标准电极电位判断还原可能性？ …… 61
3.3.8 如何计算还原剂的反应路径和反应能量？ …… 62
3.3.9 什么是溶剂化效应？ …… 63

3.3.10 如何计算溶剂化效应? …… 63
3.3.11 如何分析催化活性? …… 64
3.4 化学镀镍基合金反应的动力学 …… 65
3.4.1 什么是化学镀镍速率方程? …… 65
3.4.2 沉积速度和元素浓度有什么关系? …… 65
3.4.3 化学镀的沉积速率与混合电位的关系是什么? …… 66
3.4.4 金属的催化活性在化学镀中有什么作用? …… 67
3.4.5 金属的催化活性与金属的电子结构有什么关系? …… 68
3.4.6 还原剂的氧化速率与镀液的pH值有什么关系? …… 68
3.4.7 无催化活性的金属如何获得自催化化学镀镍的效果? …… 69
3.5 化学镀镍层的结构与性质 …… 69
3.5.1 化学镀镍层与电镀镍层的主要区别是什么? …… 69
3.5.2 化学镀镍层的相图有什么特点? …… 69
3.5.3 镍及镍磷合金的晶体结构有什么特点? …… 70
3.5.4 热处理对化学镀镍层有哪些影响? …… 71
3.5.5 化学镀镍层外观特点是什么? …… 71
3.5.6 影响化学镀镍层外观的因素有哪些? …… 71
3.5.7 化学镀镍层厚度及其均匀性有什么特点? …… 72
3.5.8 结合力与化学镀镍层性质有什么关系? …… 72
3.5.9 造成镀层与基体结合不良的原因有哪些? …… 73
3.5.10 化学镀镍的电化学行为特性是什么? …… 73
3.5.11 影响化学镀镍层密度的主要因素是什么? …… 74
3.5.12 化学镀镍层的耐温性和熔点特性是什么? …… 74
3.5.13 化学镀镍层的热膨胀系数和热导率有什么特性? …… 75
3.5.14 化学镀镍层中内应力的特性是什么? …… 75
3.5.15 化学镀镍层的力学性能有什么特性? …… 76
3.5.16 化学镀镍层的硬度特性是什么? …… 77
3.5.17 如何提高化学镀镍层的硬度? …… 79
3.5.18 化学镀镍层的塑性特性是什么? …… 80
3.5.19 化学镀镍层的耐蚀性分为哪几类? …… 81
3.5.20 什么是镀层的防护性能? …… 82
3.5.21 影响化学镀镍层耐蚀性的因素有哪些? …… 82
3.5.22 化学镀镍层耐化学腐蚀性的特性是什么? …… 83
3.5.23 化学镀镍层的耐色变性有什么特点? …… 85
3.5.24 化学镀镍层的耐高温腐蚀性有什么特点? …… 85
3.5.25 什么是化学镀镍层的孔隙率? 影响化学镀镍层孔隙率的因素有哪些? …… 86
3.5.26 化学镀镍层的孔隙率和防护性能有什么关系? …… 87
3.5.27 基体状态对化学镀镍层耐蚀性有什么影响? …… 87
3.5.28 热处理对化学镀镍层耐蚀性有什么影响? …… 87
3.5.29 影响化学镀镍层耐磨性的因素有哪些? …… 88

3.5.30 化学镀镍层的耐磨性与其他镀层的区别是什么? …… 90
3.5.31 化学镀镍层的电导率有什么特性? …… 90
3.5.32 化学镀镍层接触电阻的特点是什么? …… 90
3.5.33 化学镀镍层的磁性质有什么特点? …… 91
3.6 化学镀镍预处理工艺 …… 92
3.6.1 化学镀镍为什么要预处理? …… 92
3.6.2 化学镀镍过程中如何进行有机溶剂脱脂? …… 92
3.6.3 化学镀镍碱性脱脂的内容是什么? …… 93
3.6.4 化学镀镍电化学脱脂的内容是什么? …… 94
3.6.5 化学镀镍电解脱脂的内容是什么? …… 94
3.6.6 如何进行化学镀镍清洁度的检验? …… 94
3.6.7 如何进行化学镀镍的化学酸洗? …… 95
3.6.8 化学镀镍电解酸洗的内容是什么? …… 96
3.6.9 什么是化学镀镍弱浸蚀? …… 96
3.6.10 典型的化学镀镍预处理工艺流程有哪些? …… 97
3.7 化学镀镍后处理工艺 …… 98
3.7.1 化学镀镍后为什么要进行处理? …… 98
3.7.2 铬酸盐钝化的机理是什么? …… 98
3.7.3 铬酸盐钝化时钝化膜的作用是什么? …… 98
3.7.4 铬酸盐钝化的溶液由什么组成? …… 99
3.7.5 三价铬钝化的机理是什么? …… 99
3.7.6 什么是无铬钝化? …… 99
3.7.7 黑化工艺有哪几类? …… 100
3.7.8 如何获得具有高吸收能力的黑化膜? …… 100
3.7.9 如何获得均匀的黑膜? …… 101
3.7.10 如何获得超黑色膜? …… 101
3.7.11 化学镀镍层上的电镀的机理是什么? …… 101
3.8 以次磷酸盐为还原剂的酸性化学镀镍液 …… 102
3.8.1 化学镀镍工艺的内容和分类是什么? …… 102
3.8.2 镍盐对化学镀镍层性能有什么影响? …… 102
3.8.3 化学镀镍液中常用的镍盐有哪些? …… 102
3.8.4 镍离子浓度与沉积速率的关系是什么? …… 103
3.8.5 化学镀镍液中还原剂的作用是什么? …… 103
3.8.6 如何控制镀液中亚磷酸根离子浓度? …… 104
3.8.7 缓冲剂的作用是什么? …… 104
3.8.8 如何建立一个缓冲性能良好的缓冲体系? …… 105
3.8.9 如何选择合适的缓冲体系? …… 106
3.8.10 络合剂的作用是什么? …… 107
3.8.11 选择络合剂时有哪几项原则? …… 107
3.8.12 常用的络合剂有哪些? …… 107

3.8.13　镍原子如何形成络合物？ …… 108
3.8.14　什么叫螯合物？ …… 109
3.8.15　溶液的 pH 值对镍离子和络合剂在镀液中的存在形式有什么影响？ …… 109
3.8.16　镍的存在形式与溶液的 pH 值有什么关系？ …… 109
3.8.17　络合剂的种类和浓度对化学镀镍沉积速率有什么影响？ …… 110
3.8.18　各种络合剂对沉积速率的影响有哪些？ …… 110
3.8.19　丁二酸钠浓度对阴极还原速率和阳极氧化速率有什么影响？ …… 110
3.8.20　络合剂对镀层中的磷含量有什么影响？ …… 111
3.8.21　稳定剂的作用是什么？ …… 112
3.8.22　如何判断化学镀镍溶液稳定剂的有效性？ …… 112
3.8.23　稳定剂分为哪几类？ …… 112
3.8.24　稳定剂对沉积速率、稳定性、镀层耐蚀性的影响有哪些？ …… 112
3.8.25　如何选择稳定剂的种类？ …… 113
3.8.26　如何判断稳定剂的最佳浓度？ …… 113
3.8.27　如何确定镀液的沉积速率？ …… 113
3.8.28　如何测定镀液中稳定剂的浓度？ …… 114
3.8.29　对镀液进行搅拌的作用？ …… 114
3.8.30　铅离子作为稳定剂的作用机理是什么？ …… 114
3.8.31　硫脲作为稳定剂的作用机理是什么？ …… 114
3.8.32　硫脲对 Ni-P 镀层磷含量如何影响？ …… 115
3.8.33　碘酸钾为稳定剂的作用机理是什么？ …… 116
3.8.34　不饱和有机酸作为稳定剂的作用机理是什么？ …… 116
3.8.35　什么是促进剂？ …… 116
3.8.36　什么是光亮剂？ …… 117
3.8.37　pH 值对化学镀镍过程有什么影响？ …… 117
3.8.38　温度对化学镀镍过程有什么影响？ …… 118
3.8.39　杂质对化学镀镍过程有什么影响？ …… 118
3.8.40　用于食品机械行业的化学镀镍配方是什么？ …… 119
3.8.41　酸性化学镀镍液的配方和工艺条件是什么？ …… 119
3.8.42　中温酸性化学镀镍液和高沉积速率化学镀镍液的典型配方是什么？ …… 120
3.8.43　适合于轻金属的化学镀镍液配方是什么？ …… 121
3.8.44　高稳定性长寿命的化学镀镍液典型配方是什么？ …… 121
3.9　以次磷酸盐为还原剂的碱性化学镀镍液 …… 122
3.9.1　酸性与碱性化学镀镍液的区别是什么？ …… 122
3.9.2　镍盐的组成是什么？ …… 122
3.9.3　碱性化学镀液中的还原剂使用什么？如何反应？ …… 122
3.9.4　pH 值调整剂的作用是什么？ …… 122
3.9.5　络合剂和添加剂的作用有哪些？ …… 123
3.9.6　温度对化学镀镍过程的影响是什么？ …… 123
3.9.7　pH 值对化学镀镍过程有什么影响？ …… 123

3.9.8 碱性化学镀镍溶液的配方和工艺条件是什么? …… 124
3.9.9 氨碱性镀液的配方和工艺条件是什么? …… 124
3.9.10 碱性化学镀镍槽液的配方和工艺条件是什么? …… 125
3.9.11 低温碱性镀镍液配方和工艺条件是什么? …… 125
3.10 以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍液 …… 125
3.10.1 氨基硼烷作为还原剂有哪些优点? …… 125
3.10.2 氨基硼烷作为化学镀镍的还原剂有哪些形式? …… 125
3.10.3 化学镀镍反应如何进行? …… 126
3.10.4 pH 值和温度对化学镀镍反应的影响有哪些? …… 126
3.10.5 以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍配方有哪些? …… 126
3.11 以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍液 …… 127
3.11.1 还原剂的作用是什么? …… 127
3.11.2 络合剂的作用是什么? …… 128
3.11.3 稳定剂的工作原理是什么? …… 128
3.11.4 温度对沉积速率有什么影响? …… 128
3.11.5 以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍工艺有哪些 …… 128
3.12 以肼为还原剂的化学镀镍液 …… 129
3.12.1 以肼为还原剂的化学镀镍工艺有哪些特点? …… 129
3.12.2 温度和 pH 值对沉积速率有什么影响? …… 129
3.12.3 以肼为还原剂的典型化学镀镍工艺有哪些? …… 130
3.13 故障的排除与不良镀层的退除 …… 131
3.13.1 化学镀镍常见故障和解决方法有哪些? …… 131
3.13.2 不良镀层的退除方法有哪些? …… 132
3.14 金属材料上的化学镀镍及其应用 …… 133
3.14.1 化学镀镍在钢铁件上的应用有哪些? …… 133
3.14.2 铝及铝合金上如何进行化学镀镍? …… 133
3.14.3 影响铝上化学镀镍的因素有哪些? …… 134
3.14.4 铝上化学镀镍产生缺陷的原因有哪些? …… 136
3.14.5 铝上化学镀镍处理方式与镍的初期沉积层结构有什么关系? …… 136
3.14.6 铝上直接化学镀 Ni-P-B 的工艺条件是什么? …… 136
3.14.7 置换镀镍预处理工艺的内容是什么? …… 136
3.14.8 镁合金的特点是什么? …… 137
3.14.9 镁合金镀镍工艺的内容是什么? …… 138
3.14.10 钛合金上化学镀镍的工艺特点是什么? …… 139
3.14.11 铜及铜合金上化学镀镍需要注意哪些方面? …… 140
3.14.12 铜及铜合金上获得均匀良好的镀镍层的工艺流程有哪些? …… 140
3.14.13 钼上化学镀镍的工艺特点是什么? …… 141
3.15 非金属材料上的化学镀镍及其应用 …… 141
3.15.1 非金属材料导电化处理有哪些方法? …… 141
3.15.2 ABS 塑料的化学镀镍流程是什么? …… 141

3.15.3　什么是粗化？ …… 143
3.15.4　改性聚苯氧树脂（PPO）的粗化处理工艺是什么？ …… 143
3.15.5　聚酰胺树脂（PA）的粗化工艺是什么？ …… 144
3.15.6　聚碳酸酯（PC）/ABS合金塑料的粗化处理工艺是什么？ …… 144
3.15.7　聚缩醛树脂（POM）的粗化工艺是什么？ …… 144
3.15.8　聚丁烯对苯二甲酸酯（PBT）的粗化工艺是什么？ …… 144
3.15.9　分步活化法内容是什么？ …… 144
3.15.10　分步活化法存在什么问题？ …… 145
3.15.11　锡离子和钯离子吸附脱附时有什么区别？ …… 145
3.15.12　胶体钯活化法的内容是什么？ …… 147
3.15.13　胶体钯活化非金属时的工艺条件是什么？ …… 147
3.15.14　胶体钯活化液的活性和稳定性受哪些因素影响？ …… 147
3.15.15　盐基胶体钯活化法的内容是什么？ …… 148
3.15.16　如何保持胶体钯的活化液稳定性？ …… 148
3.15.17　离子钯活化法的内容是什么？ …… 148
3.15.18　塑料基体化学镀镍的内容是什么？ …… 149
3.15.19　如何用化学镀的方法制备封闭蜂窝材料？ …… 149
3.15.20　在陶瓷上进行化学镀镍的作用是什么？ …… 149
3.15.21　陶瓷材料上化学镀镍前的准备工艺有哪些？ …… 150
3.15.22　陶瓷化学镀镍的应用有哪些？ …… 152
3.15.23　硅上化学镀镍工艺有哪些？ …… 152
3.15.24　硅上化学镀镍的机理是什么？ …… 153
3.15.25　粉体上化学镀镍的作用是什么？ …… 153
3.15.26　粉体上化学镀镍的方法有哪些？ …… 153
3.15.27　粉体镀镍的应用有哪些？ …… 154
3.15.28　如何制备导电及导磁性的无机化合物粉体？ …… 154
3.15.29　金刚石粉末上如何进行化学镀镍？ …… 155
3.15.30　如何合成超细 TiO_2-NiP 颗粒？ …… 155
3.15.31　聚丙烯纤维上如何进行化学镀镍？ …… 156
3.15.32　光纤维上如何进行化学镀镍？ …… 156
3.15.33　碳纤维上如何进行化学镀镍？ …… 156
3.15.34　石墨纤维上如何进行化学镀镍？ …… 157
3.16　化学镀镍液的配制 …… 157
3.16.1　以次磷酸盐作为还原剂的一步法酸性镀液如何配制？ …… 157
3.16.2　以次磷酸盐作为还原剂的一步法酸性镀液配制时需要注意哪些问题？ …… 158
3.16.3　以次磷酸钠作为还原剂的镀液配制原则是什么？ …… 158
3.16.4　以次磷酸钠作为还原剂的实际镀液如何配制？ …… 159
3.16.5　镀液镍补加原则是什么？ …… 159
3.16.6　对镀液补加有哪些方式？ …… 160
3.16.7　化学镀镍液急救液的配制与用途是什么？ …… 160

3.16.8　用次磷酸盐作为还原剂的碱性镀液如何配制？ …… 160
3.16.9　以硼氢化钠、氨基硼烷、肼作为还原剂的化学镀镍液如何配制？ …… 161
3.16.10　炊具化学镀镍镀液的原料配比是什么？ …… 161
3.16.11　炊具化学镀镍镀液的制备方法是什么？ …… 161
3.16.12　炊具化学镀镍的方法是什么？ …… 162
3.16.13　炊具化学镀镍产品的特性是什么？ …… 162
3.16.14　氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的配比是什么？ …… 162
3.16.15　氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的制备方法是什么？ …… 162
3.16.16　氮化铝陶瓷表面化学镀镍的方法是什么？ …… 162
3.16.17　低温化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 163
3.16.18　低温化学镀镍液的制备方法是什么？ …… 163
3.16.19　低温化学镀镍液的产品应用和产品特性是什么？ …… 163
3.16.20　计算机硬盘铝基材部件化学镀镍工艺如何进行？ …… 164
3.16.21　镀覆镍或钴的碱性化学镀液的原料配比是什么？ …… 165
3.16.22　用碱性化学镀液进行镀覆镍或钴的注意事项有哪些？ …… 165
3.16.23　镀覆镍或钴的碱性化学镀液的产品特性是什么？ …… 165
3.16.24　非金属材料化学镀活化液的原料配比是什么？ …… 165
3.16.25　化学镀镍/化学镀铜/化学镀钴/化学镀镍铁的原料配比是什么？ …… 166
3.16.26　非金属材料化学镀液的活化剂有什么特点？ …… 166
3.16.27　非金属材料化学镀的机理是什么？ …… 167
3.16.28　非金属材料化学镀液的产品应用和产品特性是什么？ …… 167
3.16.29　钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的原料配比是什么？ …… 167
3.16.30　钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的制备方法是什么？ …… 168
3.16.31　高纯铝合金化学镀镍脱脂溶液的原料配比是什么？ …… 168
3.16.32　高纯铝合金化学镀镍活化液的原料配比是什么？ …… 168
3.16.33　高纯铝合金化学镀镍活化液的工艺流程是什么？ …… 168
3.16.34　光亮化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 169
3.16.35　光亮化学镀镍液的制备方法是什么？ …… 169
3.16.36　光亮化学镀镍液的使用方法是什么？ …… 169
3.16.37　光敏剂诱导的化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 169
3.16.38　光敏剂诱导的化学镀镍液的制备方法是什么？ …… 169
3.16.39　含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 170
3.16.40　如何使用含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液？ …… 170
3.16.41　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的原料配比是什么？ …… 170
3.16.42　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的制备方法是什么？ …… 171
3.16.43　如何进行含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的施镀？ …… 171
3.16.44　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的产品特性是什么？ …… 172
3.16.45　化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？ …… 172
3.16.46　如何制备化学镀镍光亮剂？ …… 172
3.16.47　化学镀镍光亮剂的施镀方法和产品特性是什么？ …… 173

3.16.48　化学复合镀镍液的原料配比是什么？ …… 173
3.16.49　化学复合镀镍液的产品特性是什么？ …… 173
3.16.50　化学喷镀镍专用浓缩液的预处理液是什么？ …… 173
3.16.51　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液是什么？ …… 174
3.16.52　环保光亮化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 174
3.16.53　环保光亮化学镀镍液的制备方法是什么？ …… 175
3.16.54　环保光亮化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 175
3.16.55　环保光亮型化学镀镍添加剂的原料配比是什么？ …… 176
3.16.56　环保光亮型化学镀镍添加剂的作用是什么？ …… 176
3.16.57　环保光亮型化学镀镍添加剂的产品应用和特性是什么？ …… 176
3.16.58　环保型化学镀镍液光亮剂的原料配比是什么？ …… 177
3.16.59　环保型化学镀镍液补加液的原料配比是什么？ …… 177
3.16.60　环保型化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？ …… 177
3.16.61　如何制备环保型化学镀镍光亮剂？ …… 178
3.16.62　如何使用环保型化学镀镍光亮剂？ …… 178
3.16.63　环保型化学镀镍光亮剂的产品特性有哪些？ …… 178
3.16.64　碱性化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 178
3.16.65　如何制备碱性化学镀镍液？ …… 178
3.16.66　碱性化学镀镍液的产品应用和特性是什么？ …… 179
3.16.67　碱性化学镀镍复合光亮剂的原料配比是什么？ …… 179
3.16.68　碱性化学镀镍复合光亮剂各组分的作用是什么？ …… 179
3.16.69　如何使用碱性化学镀镍复合光亮剂？ …… 180
3.16.70　金属表面化学镀镍液的产品应用和特性是什么？ …… 180
3.16.71　聚合物粉化学镀镍粗化液的配方及工艺条件是什么？ …… 180
3.16.72　聚合物粉化学镀镍敏化液的配方及工艺条件是什么？ …… 180
3.16.73　聚合物粉化学镀镍活化液的配方及工艺条件是什么？ …… 180
3.16.74　聚合物粉化学镀镍液的化学镀钴液原料配比是什么？ …… 181
3.16.75　聚合物粉化学镀镍液的制备方法和原料配比是什么？ …… 181
3.16.76　聚合物粉化学镀镍液的产品应用和特性是什么？ …… 181
3.16.77　可再生的化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 181
3.16.78　可再生的化学镀镍液的产品应用有哪些？ …… 181
3.16.79　可再生的化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 182
3.16.80　铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 182
3.16.81　如何制备铝合金表面化学镀镍液？ …… 182
3.16.82　如何使用铝合金表面化学镀镍液？ …… 183
3.16.83　铝合金表面化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 183
3.16.84　铝基机箱化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 183
3.16.85　如何制备铝基机箱化学镀镍液？ …… 183
3.16.86　铝及铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 183
3.16.87　铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的原料配比是什么？ …… 184

3.16.88　铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的产品特性是什么？ …… 184
3.16.89　铝及铝合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 184
3.16.90　铝及铝合金化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 184
3.16.91　镁合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 185
3.16.92　如何使用镁合金表面化学镀镍液？ …… 185
3.16.93　镁合金表面化学镀液的原料配比是什么？ …… 185
3.16.94　镁合金表面化学镀液的产品特性是什么？ …… 186
3.16.95　镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液的原料配比是什么？ …… 186
3.16.96　如何使用镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液？ …… 186
3.16.97　镁合金化学镀镍预处理活化液无铬钝化液的原料配比是什么？ …… 186
3.16.98　镁合金化学镀镍预处理活化液碱性化学镀镍溶液的原料配比是什么？ …… 187
3.16.99　镁合金化学镀镍预处理活化液酸性化学镀镍溶液的原料配比是什么？ …… 187
3.16.100　如何制备镁合金化学镀镍预处理活化液？ …… 187
3.16.101　如何使用无铬钝化溶液进行镁合金表面镀镍预处理？ …… 187
3.16.102　镁合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 188
3.16.103　如何使用镁合金化学镀镍液？ …… 188
3.16.104　镁合金化学镀镍液的产品特性有哪些？ …… 188
3.16.105　镁合金硫酸镍主盐镀液的原料配比是什么？ …… 189
3.16.106　如何使用以硫酸镍为主盐的镀液对镁合金进行化学镀？ …… 189
3.16.107　镁合金无氰镀铜化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 190
3.16.108　镁合金无氰镀铜化学镀镍工艺有哪些步骤？ …… 190
3.16.109　镁合金无氰镀铜酸性镀铜—镀三镍—电镀铬工艺有哪些步骤？ …… 191
3.16.110　镁合金无氰镀铜化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 192
3.16.111　采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 192
3.16.112　采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的特性是什么？ …… 192
3.16.113　采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 193
3.16.114　采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的特性是什么？ …… 193
3.16.115　室温非水体系化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 193
3.16.116　室温非水体系化学镀镍液各组分的作用是什么？ …… 193
3.16.117　如何使用室温非水体系化学镀镍液？ …… 194
3.16.118　酸性化学镀镍复合光亮剂的原料配比是什么？ …… 194
3.16.119　酸性化学镀镍复合光亮剂各组分的作用是什么？ …… 194
3.16.120　酸性化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 195
3.16.121　酸性化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 195
3.16.122　钛合金化学镀厚镍镀液的原料配比是什么？ …… 195
3.16.123　如何进行钛合金化学镀镍？ …… 195
3.16.124　钛合金化学镀镍预处理液的原料配比是什么？ …… 196
3.16.125　碳纤维的化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 196
3.16.126　如何制备碳纤维的化学镀镍液？ …… 196
3.16.127　如何使用碳纤维的化学镀镍液？ …… 197

3.16.128 提高黏结钕-铁-硼永磁体机械强度的化学镀镍工艺过程是什么？ …… 197
3.16.129 添加镱的化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 198
3.16.130 如何制备添加镱的化学镀镍液？ …… 198
3.16.131 如何使用添加镱的化学镀镍液？ …… 198
3.16.132 铁基粉末冶金制品的化学镀镍液的原料配比和制备方法是什么？ …… 198
3.16.133 铁基粉末冶金制品的化学镀镍各工序是什么？ …… 199
3.16.134 铁基粉末冶金制品的化学镀镍有什么优点？ …… 199
3.16.135 铜合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 199
3.16.136 如何配制铜合金化学镀镍液？ …… 200
3.16.137 铜合金化学镀镍的工序是什么？ …… 200
3.16.138 铜合金化学镀镍液的产品特性是什么？ …… 201
3.16.139 稳定的化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 201
3.16.140 如何制备稳定的化学镀镍液？ …… 201
3.16.141 无氨型化学镀镍液光亮剂溶液的原料配比是什么？ …… 201
3.16.142 无氨型化学镀镍液稳定剂溶液的原料配比是什么？ …… 202
3.16.143 无氨型化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 202
3.16.144 如何制备无氨型化学镀镍液？ …… 202
3.16.145 无氨型化学镀镍液的产品应用和特性是什么？ …… 202
3.16.146 锌铝基合金化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 203
3.16.147 如何制备锌铝基合金化学镀镍液？ …… 203
3.16.148 新型化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？ …… 203
3.16.149 新型化学镀镍光亮剂的使用方法和特性是什么？ …… 204
3.16.150 压铸铝合金直接化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 204
3.16.151 压铸铝合金直接化学镀镍工序是什么？ …… 204
3.16.152 一步法预处理镁合金的化学脱脂剂的原料配比是什么？ …… 204
3.16.153 一步法预处理镁合金的酸洗活化液的原料配比是什么？ …… 205
3.16.154 一步法预处理镁合金的化学镀镍溶液的原料配比是什么？ …… 205
3.16.155 如何制备一步法预处理镁合金的化学镀镍液？ …… 205
3.16.156 如何对 AZ40M 镁合金进行化学镀镍？ …… 205
3.16.157 印制电路板不良化学镍镀层的退镍液的原料配比和制备方法是什么？ …… 205
3.16.158 印制电路板不良化学镍镀层的退镍工序是什么？ …… 206
3.16.159 铸铁炊具化学镀镍液的原料配比是什么？ …… 206
3.16.160 如何制备铸铁炊具化学镀镍液？ …… 206
3.16.161 如何进行铸铁炊具化学镀镍？ …… 207
3.16.162 铸铁炊具化学镀镍层有什么特点？ …… 207
3.17 化学镀镍液的调整与维护 …… 207
3.17.1 什么是镀液自热分解现象？ …… 207
3.17.2 镀液成分配比会对化学镀镍过程产生什么影响？ …… 207
3.17.3 镀液配制方法会对化学镀镍过程产生什么影响？ …… 208
3.17.4 操作工艺方法对化学镀镍过程产生哪些影响？ …… 208

3.17.5　镍离子浓度、pH 值、次磷酸钠浓度和工作温度如何影响化学镀镍层性质？…… 208
3.17.6　镀液密度与亚磷酸盐浓度对化学镀镍层的影响有哪些？…… 209
3.17.7　如何进行化学镀镍液的维护管理？…… 209
3.17.8　化学镀镍过程中如何进行成分补充和调整？…… 210
3.17.9　如何进行化学镀镍液的自动调整？…… 210
3.17.10　如何实现自动化学镀？…… 211
3.17.11　如何确定镀液的寿命？…… 211
3.17.12　镀层的磷含量和 pH 值与镍的沉积速率有什么关系？…… 212
3.17.13　如何延长化学镀镍液寿命？…… 213
3.17.14　如何用间隔取液法延长化学镀镍液的寿命？…… 213
3.17.15　冷冻法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？…… 213
3.17.16　氢氧化钙法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？…… 214
3.17.17　氢氧化钙法处理镀液需要注意哪些问题？…… 215
3.17.18　氧化法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？…… 215
3.17.19　扩散透析法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？…… 215

第 4 章　化学镀铜 …… 216

4.1　化学镀铜的反应机理 …… 216
4.1.1　化学镀铜的原理是什么？…… 216
4.1.2　如何用电位判断化学镀铜能否进行？…… 216
4.1.3　如何用电位-pH 图判断化学镀铜能否进行？…… 216
4.1.4　用于化学镀铜的还原剂有哪些？…… 217
4.1.5　甲醛还原铜的机理是什么？…… 218
4.1.6　在 Pt 电极上甲醛的还原机理是什么？…… 218
4.1.7　在甲醛作为还原剂的化学镀铜过程中存在哪些副反应？…… 218
4.1.8　以甲醛和次磷酸盐作为还原剂的化学镀铜工艺各有什么特点？…… 219
4.1.9　以次磷酸盐作为还原剂的化学镀铜工艺镀液中为什么保持适当数量的镍离子？…… 219
4.1.10　次磷酸钠还原铜的机理是什么？…… 219

4.2　化学镀铜层的性质 …… 220
4.2.1　化学镀铜与电镀铜的性质有什么不同？…… 220
4.2.2　热处理对镀层延展性的影响是什么？…… 220
4.2.3　添加剂对镀层延展性的影响是什么？…… 221
4.2.4　氰化物对镀层延展性有何影响？…… 222
4.2.5　表面活性剂对镀层延展性有何影响？…… 222
4.2.6　搅拌和过滤对镀层性质有什么影响？…… 222

4.3　化学镀铜工艺 …… 223
4.3.1　优良的化学镀铜工艺应具有哪些特点？…… 223
4.3.2　化学镀铜液的主盐由什么组成？…… 223
4.3.3　影响化学镀铜速率的因素有哪些？…… 223
4.3.4　甲醛的还原作用与镀液的 pH 值有什么关系？…… 223

4.3.5 镀液中常用的络合剂有哪些？ …… 224
4.3.6 常见的 Cu^{+} 和 Cu^{2+} 络合剂、络离子形式及稳定常数是什么？ …… 224
4.3.7 酒石酸盐和 EDTA 镀液的沉铜速率有什么不同？ …… 225
4.3.8 三乙醇胺、柠檬酸盐、甘油、ATMP 作为络合剂时沉铜速率的区别是什么？ …… 226
4.3.9 什么是混合络合剂？ …… 226
4.3.10 甲醛为还原剂的化学镀铜中的稳定剂有哪些种类？ …… 226
4.3.11 甲醛为还原剂的化学镀铜中常见的稳定剂及其用量是什么？ …… 227
4.3.12 在酒石酸盐溶液中加入 α,α′联吡啶、二乙基二硫代氨基甲酸钠、氰化钾等化合物对沉积的影响有哪些？ …… 228
4.3.13 甲醛为还原剂的化学镀铜中加速剂的种类和作用是什么？ …… 228
4.3.14 甲醛为还原剂的化学镀铜中镀液 pH 值与沉积速率有什么关系？ …… 229
4.3.15 甲醛为还原剂的化学镀铜中镀液温度与化学镀铜沉积速率的关系是什么？ …… 229
4.3.16 以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺是什么？ …… 229
4.3.17 以次磷酸盐和甲醛为还原剂进行化学镀铜的镀液性能有什么区别？ …… 230
4.3.18 以次磷酸盐为还原剂时铜离子浓度对沉积速率有什么影响？ …… 231
4.3.19 以次磷酸盐为还原剂时次磷酸钠浓度对沉积速率有什么影响？ …… 231
4.3.20 以次磷酸盐为还原剂时柠檬酸浓度对沉积速率有什么影响？ …… 231
4.3.21 以次磷酸盐为还原剂时硼酸对沉积速率有什么影响？ …… 231
4.3.22 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜工艺中稳定剂的作用是什么？ …… 232
4.3.23 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中镍离子浓度对化学镀铜的影响有哪些？ …… 232
4.3.24 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中沉积速率与温度的关系是什么？ …… 233
4.3.25 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中 pH 值对沉积速率的影响有哪些？ …… 233
4.3.26 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么？ …… 234
4.3.27 以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么？ …… 234
4.3.28 以四丁基氢硼化铵为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么？ …… 235
4.3.29 以肼为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么？ …… 235
4.4 化学镀铜工艺的常见缺陷及排除方法 …… 235
4.4.1 化学镀铜的缺陷有哪些？ …… 235
4.4.2 常见的化学镀铜故障的产生原因及排除方法有哪些？ …… 236
4.5 化学镀铜液 …… 237
4.5.1 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 237
4.5.2 如何制备 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液？ …… 237
4.5.3 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的产品特性是什么？ …… 238
4.5.4 硅片化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 238
4.5.5 硅片化学镀铜的工序是什么？ …… 238
4.5.6 硅片化学镀铜液的特性是什么？ …… 238
4.5.7 硅橡胶化学镀铜镀液的三碱溶液的原料配比是什么？ …… 238
4.5.8 硅橡胶化学镀铜镀液的粗化、敏化、活化溶液的原料配比是什么？ …… 239
4.5.9 硅橡胶化学镀铜镀液的原料配比是什么？ …… 239
4.5.10 硅橡胶化学镀铜工艺是如何进行的？ …… 239

4.5.11　硅橡胶化学镀铜镀液的产品特性有哪些？ …… 239
4.5.12　混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 240
4.5.13　混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液可以解决单一还原剂的哪些不足？ …… 240
4.5.14　聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 240
4.5.15　聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液各组分的作用是什么？ …… 240
4.5.16　聚酰亚胺引入活性种铜的方法是什么？ …… 241
4.5.17　聚酯膜无钯化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 242
4.5.18　如何使用聚酯膜无钯化学镀铜液？ …… 242
4.5.19　聚酯膜无钯化学镀铜液的产品特性是什么？ …… 242
4.5.20　镁及镁合金表面化学镀铜脱脂液的原料配比是什么？ …… 242
4.5.21　镁及镁合金表面化学镀铜酸洗液的原料配比是什么？ …… 243
4.5.22　镁及镁合金表面化学镀铜敏化液的原料配比是什么？ …… 243
4.5.23　镁及镁合金表面化学镀铜活化液的原料配比是什么？ …… 243
4.5.24　镁及镁合金表面化学镀铜镀液的原料配比是什么？ …… 243
4.5.25　如何使用镁及镁合金表面化学镀铜液？ …… 245
4.5.26　镁及镁合金表面化学镀铜液产品特性是什么？ …… 246
4.5.27　挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的原料配比是什么？ …… 246
4.5.28　如何使用挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液？ …… 246
4.5.29　挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的产品特性是什么？ …… 246
4.5.30　青铜树脂工艺品的化学电镀液的原料配比是什么？ …… 246
4.5.31　如何制备青铜树脂工艺品的化学电镀液？ …… 247
4.5.32　青铜树脂工艺品的化学镀如何进行？ …… 247
4.5.33　青铜树脂工艺品的化学电镀液的产品特性是什么？ …… 247
4.5.34　塑料基材的选择性化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 247
4.5.35　如何进行塑料基材的选择性化学镀铜？ …… 248
4.5.36　稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 248
4.5.37　如何使用稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液？ …… 248
4.5.38　稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液产品特性是什么？ …… 249
4.5.39　硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 249
4.5.40　硬质合金钢制件表面化学镀铜液的酸洗活化液原料配比是什么？ …… 249
4.5.41　硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 249
4.5.42　如何使用硬质合金钢制件表面化学镀铜液？ …… 249
4.5.43　硬质合金钢制件表面化学镀铜液的产品特性是什么？ …… 250
4.5.44　油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 250
4.5.45　油箱油量传感器塑料管的化学镀铜如何进行？ …… 250
4.5.46　油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的产品特性是什么？ …… 250
4.5.47　制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液稳定液的原料配比是什么？ …… 251
4.5.48　制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液敏化液的原料配比是什么？ …… 251
4.5.49　制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液活化液的原料配比是什么？ …… 251
4.5.50　制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 251

4.5.51 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液钝化液的原料配比是什么？ …… 251
4.5.52 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜如何进行？ …… 252
4.5.53 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液产品特性是什么？ …… 253
4.6 稳定化学镀铜液的主要方法 …… 253
4.6.1 镀液中产生固体催化颗粒的原因有哪些？ …… 253
4.6.2 怎样用甲醇稳定化学镀铜液？ …… 253
4.6.3 如何抑制氧化亚铜的歧化反应？ …… 253
4.6.4 如何控制化学镀铜的工艺条件？ …… 254
4.6.5 化学镀铜的维护包括哪些内容？ …… 254
4.7 化学镀铜在印制电路板的应用 …… 255
4.7.1 印制电路板的制造过程是什么？ …… 255
4.7.2 什么是全板电镀法？ …… 255
4.7.3 什么是图形电镀法？ …… 256
4.7.4 什么是裸铜复阻焊膜工艺？ …… 256
4.7.5 如何去除孔内壁沾污？ …… 257
4.7.6 常规的去腻污凹蚀工艺的优缺点是什么？ …… 257
4.7.7 如何用高锰酸钾去除多层板小孔腻污？ …… 257
4.7.8 化学镀铜活化处理的作用是什么？ …… 258
4.7.9 为什么化学镀铜可应用于电子元件的制备和电磁干扰屏蔽罩的生产？ …… 258
第5章 化学镀铁 …… 260
5.1 化学镀铁磷合金 …… 260
5.1.1 化学镀铁磷合金的镀液配方和工艺条件是什么？ …… 260
5.1.2 硫酸亚铁铵对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响？ …… 260
5.1.3 酒石酸钠浓度对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响？ …… 260
5.1.4 次磷酸钠浓度对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响？ …… 260
5.1.5 pH值对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响？ …… 261
5.1.6 镀液温度对沉积速率与镀层磷含量有什么影响？ …… 261
5.2 化学镀铁硼合金 …… 261
5.2.1 化学镀铁硼合金的镀液由什么组成？ …… 261
5.2.2 化学镀铁硼合金时影响镀液还原能力的因素有哪些？ …… 262
第6章 化学镀锡 …… 264
6.1 利用歧化反应的化学镀锡 …… 264
6.1.1 利用歧化反应进行化学镀锡的原理是什么？ …… 264
6.1.2 利用歧化反应的化学镀锡溶液及工艺条件是什么？ …… 264
6.1.3 如何配制利用歧化反应的化学镀锡溶液？ …… 265
6.1.4 为什么要除去过剩的四价锡（Sn^{4+}）？用什么溶剂去除？ …… 265
6.1.5 KOH浓度会对Sn^{4+}去除率和Ba^{2+}浓度产生什么影响？ …… 265
6.1.6 Sn^{2+}浓度会对Sn^{4+}去除率和Ba^{2+}浓度产生什么影响？ …… 266
6.1.7 为什么化学镀锡过程中Cl^-浓度会增加？总Cl^-浓度增加会对镀层产生什么影响？ …… 266

6.1.8　柠檬酸钾浓度会对四价锡去除率及残留 Ba^{2+} 浓度产生什么影响？ …… 266
6.2　以 $TiCl_3$ 作为还原剂的化学镀锡 …… 266
6.2.1　以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡镀液配方及工艺条件是什么？ …… 266
6.2.2　如何配制化学镀锡溶液？ …… 267
6.2.3　化学镀条件对化学镀锡沉积速率有什么影响？ …… 267
6.2.4　化学镀时间与镀层厚度有什么关系？ …… 267
6.2.5　不同络合剂浓度对镀层厚度有什么影响？ …… 268
6.2.6　$TiCl_3$ 浓度会对镀层厚度产生什么影响？ …… 269
6.3　化学镀锡液 …… 269
6.3.1　半光亮无铅化学镀锡液的原料配比是什么？ …… 269
6.3.2　半光亮无铅化学镀锡液制备方法和质量指标是什么？ …… 270
6.3.3　半光亮无铅化学镀锡液如何使用？具有什么特性？ …… 270
6.3.4　玻璃纤维表面化学镀锡镍液的原料配比和制备方法是什么？ …… 270
6.3.5　玻璃纤维表面化学镀锡的预处理工艺步骤是什么？镀锡镍过程如何进行？ …… 271
6.3.6　化学镀锡镍玻璃纤维有什么特点？ …… 271
6.3.7　低温化学镀锡液的原料配比和制备方法是什么？ …… 271
6.3.8　如何用低温化学镀锡液进行镀锡？ …… 272
6.3.9　硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍液的原料配比和制备方法是什么？ …… 272
6.3.10　硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍如何进行？ …… 273
6.3.11　硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍具有什么特点？ …… 273
6.3.12　化学镀锡液的原料配比是什么？ …… 273
6.3.13　化学镀锡液的制备方法是什么？ …… 274
6.3.14　化学镀锡液有什么特点？如何应用？ …… 274
6.3.15　铜及铜合金化学镀锡液的原料配比是什么？ …… 274
6.3.16　铜及铜合金化学镀锡液如何使用？ …… 275
6.3.17　烷基磺酸化学镀锡液的原料配比是什么？ …… 276
6.3.18　使用烷基磺酸化学镀锡液进行化学镀锡的步骤是什么？ …… 277
6.3.19　烷基磺酸化学镀锡有什么特点？ …… 277
6.3.20　锡的连续自催化沉积化学镀液的原料配比是什么？ …… 277
6.3.21　锡的连续自催化沉积化学镀液制备方法和质量指标是什么？ …… 277
6.3.22　锡的连续自催化沉积化学镀有什么特点？ …… 277
第7章　化学镀银 …… 279
7.1　化学镀银原理 …… 279
7.1.1　化学镀银反应过程是什么？ …… 279
7.1.2　不同还原剂下的化学镀银的沉积速率有什么区别？ …… 279
7.1.3　化学镀银镀液由什么组成？ …… 280
7.1.4　如何配制银盐溶液？ …… 280
7.2　化学镀银液 …… 280
7.2.1　凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液的原料配比是什么？ …… 280
7.2.2　如何制备凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液？ …… 281

7.2.3 采用凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液制备的镀层有什么特点? …… 281
7.2.4 非金属材料表面自组装化学镀银液的原料配比和制备方法是什么? …… 281
7.2.5 非金属材料表面自组装化学镀银液的产品特性是什么? …… 281
7.2.6 玻璃化学镀银液的原料配比是什么? …… 282
7.2.7 如何制备玻璃化学镀银液? …… 282
7.2.8 为什么玻璃化学镀银的镀层牢固? …… 282
7.2.9 化学置换镀银添加剂的原料配比是什么? …… 283
7.2.10 化学置换镀银液的原料配比是什么? …… 283
7.2.11 化学置换镀银液如何应用? …… 283
7.2.12 微碱性化学镀银液的原料配比是什么? …… 284
7.2.13 微碱性化学镀银液有哪些应用?有什么特点? …… 284
7.2.14 有机纤维的化学镀银液的原料配比是什么? …… 284
7.2.15 如何制备有机纤维的化学镀银液? …… 285
7.2.16 有机纤维化学镀银过程中影响镀层质量的因素有哪些? …… 285
第8章 化学镀铅 …… 286
8.1 化学镀铅溶液 …… 286
8.1.1 化学镀铅镀液配方及工艺条件是什么? …… 286
8.1.2 如何配制化学镀铅溶液? …… 286
8.2 工艺条件及溶液组成对析出速率影响 …… 286
8.2.1 化学镀时间与镀层厚度有什么关系? …… 286
8.2.2 化学镀条件与沉积速率有什么关系? …… 286
8.2.3 络合剂对沉积速率有什么影响? …… 286
8.2.4 $PbCl_2$ 浓度对沉积速率有什么影响? …… 287
8.2.5 $TiCl_3$ 浓度对沉积速率有什么影响? …… 287
第9章 化学镀金 …… 288
9.1 化学镀金的特点 …… 288
9.1.1 化学镀金有什么特点? …… 288
9.1.2 化学镀金有哪些应用? …… 288
9.2 硼氢化钾化学镀金和二甲基硼烷(DMAB)化学镀金 …… 288
9.2.1 硼氢化钾化学镀金和DMAB化学镀金的镀液配方及工艺条件是什么? …… 288
9.2.2 硼氢化钾化学镀金和DMAB化学镀金的反应机理是什么? …… 289
9.2.3 含硼氢化钾的化学镀金沉积速率与KOH浓度有什么关系? …… 289
9.2.4 含DMAB的化学镀金沉积速率与KOH浓度有什么关系? …… 289
9.2.5 化学镀金在实际应用中存在哪些工艺问题? …… 289
9.2.6 如何提高化学镀金的沉积速率? …… 290
9.2.7 如何提高镀液稳定性? …… 292
9.2.8 如何在镍层上进行化学镀金? …… 292
9.3 非氰化物镀金液 …… 293
9.3.1 如何选择还原剂和稳定剂? …… 293
9.3.2 硫代硫酸盐化学镀金液配方及工艺条件是什么? …… 293

9.3.3　SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 作为络合剂时化学镀金反应的机理是什么？ …… 293
9.3.4　不同络合剂下金的混合电位与电流密度有什么关系？ …… 294
9.3.5　如何配制次磷酸化学镀金液？ …… 294
9.3.6　次磷酸化学镀金如何操作？ …… 295
9.3.7　使用其他还原剂的氰化镀金液的工艺条件如何？ …… 295
第10章　化学镀铂族金属 …… 296
10.1　铂族金属的特点 …… 296
10.1.1　铂族金属包括哪些？ …… 296
10.1.2　铂族金属的实践应用性表现在哪些方面？ …… 296
10.2　以次磷酸盐做还原剂的化学镀钯 …… 296
10.2.1　如何用电位-pH 图判断化学镀钯过程能否进行？ …… 296
10.2.2　化学镀钯的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 297
10.2.3　影响沉积速率和磷含量的因素有哪些？ …… 298
10.2.4　磷含量和热处理对镀层晶体结构和硬度有什么影响？ …… 298
10.2.5　影响化学镀钯层钎焊性的因素是什么？ …… 298
10.2.6　湿热试验与接触电阻有什么关系？ …… 299
10.2.7　化学镀钯对耐蚀性和硬度有何影响？ …… 299
10.3　以亚磷酸盐做还原剂的化学镀钯 …… 300
10.3.1　化学镀钯镀液配方及工艺条件是什么？ …… 300
10.3.2　影响化学镀层析出速率的因素有哪些？ …… 300
10.3.3　磷含量和热处理对镀层晶体结构有什么影响？ …… 301
10.3.4　热处理和磷含量对镀层硬度有什么影响？ …… 301
10.3.5　镀层钎焊性有什么特点？ …… 302
10.3.6　化学镀钯层的接触电阻有什么特点？ …… 302
10.4　以肼做还原剂的化学镀钯 …… 302
10.4.1　什么是肼？以肼做还原剂有哪些特性？ …… 302
10.4.2　化学镀钯液镀液配方和工艺条件是什么？ …… 302
10.4.3　如何配制化学镀钯镀液？ …… 303
10.5　使用其他还原剂的化学镀钯 …… 303
10.5.1　三甲胺有什么特性？化学镀钯镀液的配方和工艺条件是什么？ …… 303
10.5.2　以甲醛做还原剂的化学镀钯镀液的配方和工艺条件是什么？ …… 303
10.6　化学镀钯层的新用途 …… 304
10.6.1　钯作为催化剂有什么特点？ …… 304
10.6.2　耐热防氧化钯层的作用是什么？ …… 304
10.6.3　化学镀钯在燃料电池中有什么应用？ …… 304
10.6.4　什么是钯糊？如何使用？ …… 304
10.6.5　化学镀钯层与橡胶层如何实现加硫粘接？ …… 304
10.7　化学镀铂 …… 305
10.7.1　化学镀铂镀液的配方及工艺条件是什么？ …… 305
10.7.2　如何配制化学镀铂液？ …… 305

10.7.3 如何提高化学镀铂液稳定性？ …… 305
10.8 化学镀铑 …… 305
10.8.1 化学镀铑镀液的配方及工艺条件是什么？ …… 305
10.8.2 如何配制化学镀铑液？ …… 305
10.9 化学镀钌 …… 306
10.9.1 化学镀钌镀液的配方是什么？ …… 306
10.9.2 如何配制化学镀钌液？ …… 306
第 11 章 化学镀合金 …… 307
11.1 化学镀 Ni-Fe-P 和 Ni-Fe-P-B 合金 …… 307
11.1.1 化学镀 Ni-Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 307
11.1.2 主盐摩尔比 n 及还原剂浓度对沉积速率有什么影响？ …… 307
11.1.3 还原剂浓度对沉积速率有什么影响？ …… 308
11.1.4 pH 值及主盐摩尔比 n 对镀层成分有什么影响？ …… 308
11.1.5 Ni-Fe-P 合金镀层的结构与组成是什么？ …… 309
11.1.6 成分对饱和磁化强度有什么影响？ …… 309
11.1.7 次磷酸钠浓度对合金膜矫顽力 H_c 有什么影响？ …… 310
11.1.8 热处理温度对合金膜磁性能有什么影响？ …… 310
11.2 化学镀 Ni-Cu-P 合金 …… 311
11.2.1 化学镀 Ni-Cu-P 合金的特点和应用是什么？ …… 311
11.2.2 化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层作为触点的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 311
11.2.3 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 对 Ni-Cu-P 合金沉积速率有什么影响？ …… 311
11.2.4 Ni-Cu-P 合金沉积速率与次磷酸钠含量有什么关系？ …… 312
11.2.5 络合剂柠檬酸钠对 Ni-Cu-P 合金沉积速率有什么影响？ …… 312
11.2.6 镀液的工作温度对合金的沉积速率有什么影响？ …… 313
11.2.7 合金镀层的接触电阻与接触负载之间有什么关系？ …… 313
11.3 化学镀 Ni-Co-P 合金 …… 314
11.3.1 化学镀 Ni-Co-P 合金的特点是什么？ …… 314
11.3.2 化学镀 Ni-Co-P 合金沉积生长机理是什么？ …… 314
11.3.3 Ni-Co-P 合金镀层与 Ni-Co 镀层的区别是什么？ …… 314
11.3.4 化学镀 Ni-Co-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 314
11.3.5 合金镀层与硬度有什么关系？ …… 314
11.3.6 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 与矫顽力有什么关系？ …… 315
11.3.7 $c(H_2PO_2^-)/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 对矫顽力和沉积速率有什么影响？ …… 315
11.3.8 镀液中络合剂柠檬酸盐的含量对矫顽力有什么影响？ …… 316
11.3.9 Ni-Co-P 合金镀层厚度对矫顽力的影响是什么？ …… 316
11.4 化学镀 Ni-Sn-P 合金 …… 316
11.4.1 Ni-Sn-P 合金的特点和应用有哪些？ …… 316
11.4.2 化学镀 Ni-Sn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 317
11.4.3 如何配制化学镀 Ni-Sn-P 合金镀液？ …… 317
11.4.4 Ni-Sn-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？ …… 318

11.4.5　Ni-Sn-P 合金镀层的接触电阻和接触负载有什么关系？ …… 318
11.5　化学镀 Ni-Mo-P 合金 …… 320
11.5.1　Ni-Mo-P 合金的特点和应用有哪些？ …… 320
11.5.2　化学镀 Ni-Mo-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 320
11.5.3　钼酸钠浓度对镀层成分有什么影响？ …… 321
11.5.4　钼酸钠浓度对沉积速率有什么影响？ …… 321
11.5.5　Ni-Mo-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？ …… 321
11.6　化学镀 Ni-W-P 合金 …… 322
11.6.1　化学镀 Ni-W-P 合金的特点和应用有哪些？ …… 322
11.6.2　热处理对 Ni-W-P 合金镀层组织结构及性能有什么影响？ …… 322
11.6.3　化学镀 Ni-W-P 与溅射 Ni-W-P 膜层的表面性质有什么区别？ …… 323
11.6.4　化学镀 Ni-W-P 合金沉积生长机理是什么？ …… 323
11.6.5　化学镀 Ni-W-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 323
11.6.6　钨酸钠浓度对镀层有什么影响？ …… 323
11.6.7　硫酸镍浓度对镀层有什么影响？ …… 324
11.6.8　次磷酸钠浓度对镀层有什么影响？ …… 324
11.6.9　柠檬酸钠浓度对镀层有什么影响？ …… 324
11.6.10　稳定剂中的 Pb^{2+} 对镀层有什么影响？ …… 324
11.6.11　化学镀 Ni-W-P 合金镀层有什么特性？ …… 325
11.6.12　热处理对 Ni-W-P 镀层显微硬度有什么影响？ …… 325
11.6.13　Ni-W-P 合金镀层的电阻特性是什么？ …… 325
11.6.14　Ni-W-P 合金镀层的耐磨性有什么特点？ …… 325
11.6.15　Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？ …… 326
11.7　化学镀 Ni-Cr-P 合金 …… 327
11.7.1　化学镀 Ni-Cr-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 327
11.7.2　如何配制 Ni-Cr-P 合金镀液？ …… 327
11.7.3　Ni-Cr-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？ …… 327
11.7.4　Ni-Cr-P 合金镀层的组织结构有什么特点？ …… 327
11.8　化学镀 Ni-Zn-P 和 Ni-Re-P 合金 …… 328
11.8.1　化学镀 Ni-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 328
11.8.2　Ni-Re-P 合金镀层的特点是什么？ …… 328
11.8.3　化学镀 Ni-Re-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 329
11.8.4　热处理对 Ni-Re-P 合金镀层电阻率和电阻温度系数有什么影响？ …… 329
11.9　化学镀 Ni-Pd-P 合金 …… 330
11.9.1　化学镀 Ni-Pd-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 330
11.9.2　温度对化学镀 Ni-Pd-P 合金催化活性有什么影响？ …… 330
11.9.3　影响反应温度的因素有哪些？ …… 330
11.10　化学镀 Ni-P-B 合金 …… 331
11.10.1　化学镀 Ni-P-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 331
11.10.2　Ni-P-B 合金镀层的特性是什么？ …… 331

11.11 化学镀 Ni-Fe-B 合金 …… 332
11.11.1 化学镀 Ni-Fe-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 332
11.11.2 Ni-Fe-B 合金镀层有什么特性？ …… 332
11.12 化学镀 Ni-Sn-B 合金 …… 333
11.12.1 化学镀 Ni-Sn-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 333
11.12.2 pH 值对镀层成分有什么影响？ …… 333
11.12.3 四氯化锡的浓度对沉积速率有什么影响？ …… 333
11.12.4 四氯化锡浓度对镀层中锡、硼含量有什么影响？ …… 333
11.12.5 锡的浓度对镀层结晶有什么影响？ …… 333
11.13 化学镀 Ni-Co-B 合金 …… 334
11.13.1 化学镀 Ni-Co-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 334
11.13.2 如何维持 Ni-Co-B 镀液的稳定性？ …… 334
11.14 化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金 …… 335
11.14.1 化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 335
11.14.2 钼酸钠浓度对镀层硬度有什么影响？ …… 335
11.14.3 热处理对镀层硬度有什么影响？ …… 335
11.14.4 用二甲氨基硼烷做还原剂的镀液配方和工艺条件是什么？ …… 336
11.14.5 镀层厚度与电阻率有什么关系？ …… 336
11.15 化学镀 Co-Ni-P 和 Co-Ni-W-P 合金 …… 336
11.15.1 化学镀 Co-Ni-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 336
11.15.2 影响 Co-Ni-P 合金镀层成分和沉积速率的主要因素是什么？ …… 336
11.15.3 Co-Ni-P 合金镀层的磁性有什么特点？ …… 337
11.15.4 影响 Co-Ni-P 合金镀层磁性能的因素有哪些？ …… 338
11.15.5 Co-Ni-W-P 合金特点和镀液组成是什么？ …… 338
11.15.6 Co-Ni-W-P 镀层的沉积速率和磁性能的影响因素是什么？ …… 339
11.16 化学镀 Co-Fe-P 合金 …… 339
11.16.1 Co-Fe-P 合金的特点和镀液组成是什么？ …… 339
11.16.2 影响镀层成分和磁性能的因素有哪些？ …… 339
11.17 化学镀 Co-Zn-P 合金 …… 340
11.17.1 化学镀 Co-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 340
11.17.2 影响镀层成分和磁性能的因素有哪些？ …… 340
11.17.3 Co-Zn-P 合金镀层磁性能的特征是什么？ …… 340
11.18 化学镀 Co-W-P 合金 …… 341
11.18.1 Co-W-P 合金镀层的特点和镀液配方是什么？ …… 341
11.18.2 影响镀层成分的因素是什么？ …… 341
11.19 化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金 …… 341
11.19.1 化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金的镀液配方和工艺条件是什么？ …… 341
11.19.2 含磷等的钴基二元合金的应用有哪些？ …… 342
11.20 化学镀 Fe-B 基多元合金 …… 342

11.20.1　Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 342
11.20.2　Fe-Sn-B 合金的镀液配方和镀层特性是什么？ …… 343
11.20.3　Fe-Ni-P-B 合金的镀液配方和工艺条件是什么？ …… 343
11.20.4　影响沉积速率及镀层成分和结构的因素有哪些影响？ …… 343
11.20.5　Fe-Mo-B 和 Fe-W-B 合金的特性是什么？ …… 344
11.20.6　Fe-W-Mo-B 合金的镀液配方和镀层特点是什么？ …… 344
11.21　化学镀 Cr-P、Fe-P 和 Ag-W 二元合金 …… 344
11.21.1　化学镀 Cr-P 和 Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 344
11.21.2　化学镀 Ag-W 合金的镀液配方和工艺条件是什么？ …… 344
11.22　化学镀其他二元合金 …… 345
11.22.1　化学镀贵金属与硼合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 345
11.22.2　化学镀 Sn-Pb 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 345
11.22.3　如何配制 Sn-Pb 合金镀液？ …… 346
11.22.4　pH 值对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量有什么影响？ …… 346
11.22.5　沉积时间对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量有什么影响？ …… 346
11.22.6　Sn-Pb 合金镀液中 $PbCl_2$ 浓度与镀层厚度及铅含量的关系是什么？ …… 346
11.22.7　化学镀 Sn-Bi 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 347
11.22.8　Sn-Bi 合金镀层的特性是什么？ …… 347
11.22.9　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 347
11.22.10　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金镀层的特性是什么？ …… 348
第 12 章　复合化学镀 …… 349
12.1　复合化学镀原理 …… 349
12.1.1　复合化学镀的原理是什么？ …… 349
12.1.2　复合化学镀的实验室装置是什么？ …… 350
12.1.3　纳米复合镀层与普通镀层有什么区别？ …… 350
12.1.4　纳米颗粒尺寸和种类对纳米复合镀层有什么影响？ …… 350
12.1.5　纳米颗粒分散状态对纳米复合镀层有什么影响？ …… 351
12.1.6　表面活性剂种类对纳米复合镀层有什么影响？ …… 351
12.1.7　镀液的搅拌方式对纳米复合镀层有什么影响？ …… 351
12.1.8　施镀温度对纳米复合镀层有什么影响？ …… 351
12.1.9　镀液 pH 值对纳米复合镀层有什么影响？ …… 351
12.1.10　复合化学镀层如何分类？ …… 352
12.2　耐磨复合化学镀镍层 …… 353
12.2.1　复合化学镀 Ni-P/SiC 的镀层特性和工艺是什么？ …… 353
12.2.2　影响 Ni-P/SiC 的镀层中 SiC 沉积量和沉积速率的因素有哪些？ …… 353
12.2.3　热处理对 Ni-P/SiC 的镀层硬度及耐磨性有什么影响？ …… 353
12.2.4　复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 355
12.2.5　影响复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 镀层性质的因素有哪些？ …… 355
12.2.6　复合化学镀 Ni-P/Si_3N_4 工艺及影响镀层特性的因素有哪些？ …… 356
12.3　自润滑复合化学镀镍层 …… 358

12.3.1　复合化学镀 Ni-P/PTFE 的特性是什么？ …… 358
12.3.2　影响复合化学镀 Ni-P/PTFE 的因素有哪些？ …… 358
12.3.3　PTFE 的含量与热处理对耐磨性有什么影响？ …… 359
12.3.4　复合化学镀 Ni-P/(CF)*n* 的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 361
12.3.5　复合化学镀 Ni-Cu-P/PTFE 的特点和影响镀层的因素有哪些？ …… 362
12.3.6　复合化学镀 Ni-P/CaF_2 的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 363
12.3.7　影响复合化学镀 Ni-P/CaF_2 镀层特性的因素有哪些？ …… 364
12.3.8　复合化学镀 Ni-Cu-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 365
12.4　其他复合化学镀层 …… 366
12.4.1　复合化学镀 Ni-P/TiN 的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 366
12.4.2　复合化学镀 Ni-P/绢云母的特性是什么？ …… 366
第 13 章　其他化学镀 …… 367
13.1　木材表面化学镀镍 …… 367
13.1.1　为什么木材化学镀可直接进行活化处理？ …… 367
13.1.2　如何利用常规法进行木材表面化学镀镍实验？ …… 367
13.1.3　镀液 pH 值与化学镀沉积速率有什么关系？ …… 367
13.1.4　镀液 pH 值对镀后落叶松单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 368
13.1.5　镀液 pH 值对镀后落叶松单板镀层磷含量有什么影响？ …… 368
13.1.6　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 369
13.1.7　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板镀层中磷含量有什么影响？ …… 369
13.1.8　镀液 pH 值对镀后桦木单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 370
13.1.9　镀液装载量对施镀效果有什么影响？ …… 370
13.1.10　施镀时间对施镀效果有什么影响？ …… 372
13.1.11　施镀温度对镀后落叶松单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 374
13.1.12　施镀温度对镀后水曲柳单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 374
13.1.13　施镀温度对水曲柳单板镀层中磷含量有什么影响？ …… 375
13.1.14　施镀温度对镀后桦木单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？ …… 375
13.1.15　镀镍木材单板的电性能有什么特点？ …… 376
13.1.16　超声波辅助木材表面化学镀 Ni-P 合金的作用机理是什么？ …… 376
13.1.17　木材单板化学镀镍的工艺流程是什么？ …… 377
13.1.18　硅烷处理的木材表面化学镀镍的机理是什么？ …… 377
13.1.19　硅烷陈化时间对镀层特性有什么影响？ …… 378
13.1.20　木材镀后单板的电磁屏蔽效能有什么特点？ …… 379
13.1.21　如何实现壳聚糖处理的木材表面化学镀镍过程？ …… 380
13.1.22　壳聚糖浓度对化学镀木材金属沉积率和表面电阻率有什么影响？ …… 380
13.1.23　木材化学镀镍的彩化液配方及工艺条件是什么？ …… 380
13.1.24　彩化对镀层结合强度有什么影响？ …… 381
13.1.25　彩化对镀层涂饰性能有什么影响？ …… 382
13.1.26　彩化对镀层表面润湿性有什么影响？ …… 382
13.2　木材表面化学镀铜 …… 383

13.2.1　镀液的 pH 值对木材化学镀铜的镀层特性有什么影响？ …… 383
13.2.2　木材单板化学镀铜工艺流程的内容是什么？ …… 384
13.2.3　镀液温度对镀层特性有什么影响？ …… 385
13.3　基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金 …… 386
13.3.1　基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀液配方及工艺条件是什么？ …… 386
13.3.2　施镀时间对镀层特性有什么影响？ …… 386
13.4　多孔陶瓷表面化学镀 …… 387
13.4.1　多孔陶瓷表面化学镀钯液的原料配比是什么？ …… 387
13.4.2　多孔陶瓷表面化学镀铜液的原料配比是什么？ …… 387
13.4.3　多孔陶瓷表面化学镀银液的原料配比是什么？ …… 387
13.4.4　如何在多孔陶瓷表面实现化学镀？ …… 387
13.4.5　如何制备钯/陶瓷复合膜？ …… 388
13.5　聚合物粉化学镀钴 …… 388
13.5.1　聚合物粉化学镀钴粗化液的原料配比及工艺条件是什么？ …… 388
13.5.2　聚合物粉化学镀钴敏化液的原料配比及工艺条件是什么？ …… 388
13.5.3　聚合物粉化学镀钴活化液的原料配比及工艺条件是什么？ …… 389
13.5.4　聚合物粉化学镀钴液的原料配比是什么？ …… 389
13.5.5　如何制备聚合物粉化学镀钴液？ …… 389
13.6　室温非水体系化学镀钴 …… 389
13.6.1　室温非水体系化学镀钴液的原料配比是什么？ …… 389
13.6.2　室温非水体系化学镀钴液的特点和应用分别是什么？ …… 390
13.7　制备磁电复合材料的化学镀 …… 390
13.7.1　制备磁电复合材料的化学镀液原料配比是什么？ …… 390
13.7.2　磁电复合材料的化学镀液有什么特点？ …… 391
13.7.3　如何使用磁电复合材料的化学镀液？ …… 391
第 14 章　浸　　镀 …… 392
14.1　浸镀基础知识 …… 392
14.1.1　什么是浸镀？ …… 392
14.1.2　浸镀有什么特点？浸镀的应用有什么限制？ …… 392
14.2　浸镀锌 …… 392
14.2.1　如何制备浸镀锌的溶液？ …… 392
14.2.2　浸镀锌的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 393
14.3　浸镀镍 …… 393
14.3.1　钢铁件浸镀镍的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 393
14.3.2　氯化镍浓度对浸镍层厚度有什么影响？ …… 394
14.3.3　pH 值对浸镍层厚度有什么影响？ …… 394
14.3.4　镀液温度对浸镍层厚度有什么影响？ …… 394
14.3.5　铜及铜合金室温浸镀镍的镀液配方是什么？ …… 395
14.3.6　铝、锌件浸镀镍的镀液配方及工艺条件是什么？ …… 395
14.4　浸镀锡和铜锡合金 …… 395

14.4.1 钢铁件浸镀锡、铜锡合金的镀液配方及工艺条件是什么? …… 395
14.4.2 铝合金件如何实现浸镀锡? …… 396
14.5 浸镀铅锡合金 …… 396
14.5.1 铅锡合金浸镀液配方及工艺条件是什么? …… 396
14.5.2 铅锡合金沉积速率与基体有什么关系? …… 397
14.6 其他金属的浸镀 …… 397
14.6.1 浸镀铜的镀液配方及工艺条件是什么? …… 397
14.6.2 不同金属上浸镀金的镀液配方及工艺条件是什么? …… 397
14.6.3 如何实现浸镀银? …… 398
第15章 化学镀层质量检验 …… 399
15.1 镀层厚度检验 …… 399
15.1.1 镀层厚度的检验方法有哪些? …… 399
15.1.2 镀层厚度测量方法的选择原则是什么? …… 399
15.1.3 如何用金相法进行厚度检验? …… 399
15.1.4 如何用化学溶解法进行厚度检验? …… 400
15.1.5 如何用阳极溶解法进行厚度检验? …… 401
15.1.6 磁性测厚法的工作原理及特点是什么? …… 403
15.2 硬度检验 …… 403
15.2.1 硬度检验时对镀层有什么要求? …… 403
15.2.2 维氏硬度与努氏硬度的区别是什么? …… 404
15.2.3 维氏硬度和努氏硬度的计算方法是什么? …… 404
15.3 结合强度检验 …… 404
15.3.1 为什么要进行结合强度的检验?检验方法有哪些? …… 404
15.3.2 热震法检验镀层结合强度的原理是什么? …… 405
15.3.3 如何用弯曲试验检验镀层结合强度? …… 405
15.3.4 拉力试验棒法检验镀层结合强度的原理和步骤是什么? …… 405
15.3.5 改进的 Ollard 法检验镀层结合强度的原理和步骤是什么? …… 405
15.3.6 切割检验法检验镀层结合强度的原理及步骤是什么? …… 406
15.3.7 如何用冲击试验法检验镀层结合强度? …… 407
15.4 耐蚀性和耐磨性的检验 …… 407
15.4.1 耐蚀性检验方法有哪些? …… 407
15.4.2 耐蚀性等级如何评定? …… 407
15.4.3 外观和保护等级如何评定? …… 408
15.4.4 阴极性镀层加速腐蚀试验适用于什么情况? …… 408
15.4.5 盐雾试验进行耐性检验的原理和方法是什么? …… 409
15.4.6 浓硝酸试验检验镀层耐蚀性的原理和方法是什么? …… 410
15.4.7 如何用腐蚀膏试验检验镀层的耐蚀性? …… 410
15.4.8 如何进行耐磨性的检验? …… 411
15.5 孔隙率检验 …… 411
15.5.1 电图像法检验孔隙率的原理是什么? …… 411

15.5.2　如何用贴滤纸法检验镀层孔隙率？ …… 411
15.5.3　如何用浸渍法检验镀层孔隙率？ …… 412
15.6　氢脆检验 …… 413
15.6.1　什么是氢脆？ …… 413
15.6.2　悬臂梁弯曲试验如何检验镀层氢脆？ …… 413
15.6.3　如何用缺口常温持久定载静拉伸试验检验镀层的氢脆？ …… 414
15.7　钎焊性、应力检验 …… 416
15.7.1　如何进行钎焊性检验？ …… 416
15.7.2　内应力对镀层有什么影响？ …… 416
15.7.3　如何测量镀层内应力？ …… 416
15.8　电磁学性能 …… 417
15.8.1　磁性能测试包括哪些内容？ …… 417
15.8.2　怎样测定镀层电阻率？ …… 417
15.8.3　如何测试镀层表面的钝化膜？ …… 418
第16章　化学镀车间设计与设备 …… 419
16.1　化学镀车间设计与设备基础知识 …… 419
16.1.1　为什么要求化学镀设备具有多样性？ …… 419
16.1.2　化学镀车间设计的特点是什么？ …… 419
16.1.3　如何实现化学镀槽液的pH值自动控制？ …… 420
16.1.4　液位的自动控制如何实现？ …… 421
16.1.5　如何实现溶液温度的自动控制？ …… 421
16.1.6　如何进行溶液成分的自动检测与控制？ …… 421
16.2　镀液加热设备 …… 422
16.2.1　镀液升温及保温热量如何计算？ …… 422
16.2.2　如何用煤气加热镀液？ …… 422
16.2.3　如何对镀液进行电加热？ …… 423
16.2.4　如何对镀液进行蒸汽加热？ …… 423
16.2.5　柴油加热和热水加热的特点和方法是什么？ …… 424
16.2.6　蒸汽式加热器有什么特点？ …… 424
16.2.7　浸入式电加热器的特点是什么？ …… 424
16.3　循环过滤系统 …… 424
16.3.1　对于化学镀所用的泵有什么要求？ …… 424
16.3.2　过滤器的种类和特点是什么？ …… 425
16.3.3　搅拌在化学镀过程中的作用是什么？ …… 426
16.4　化学镀镍槽 …… 426
16.4.1　对化学镀镍槽的设计有什么要求？ …… 426
16.4.2　对化学镀槽材料的选用有什么要求？ …… 427
16.4.3　如何根据容量选择镀槽材料？ …… 427
16.4.4　聚丙烯化学镀槽有什么特点？ …… 428
16.4.5　不锈钢镀槽有什么特点？ …… 428

16.4.6 什么是双槽操作？ …… 429
16.4.7 如何进行金属镀槽内外表面防腐处理工艺？ …… 429
第17章 化学镀废水处理及利用 …… 431
17.1 化学镀废水来源及特性 …… 431
17.1.1 预处理废水的特性是什么？ …… 431
17.1.2 镀层漂洗水的成分是什么？ …… 431
17.1.3 化学镀后处理的废液特性是什么？如何进行退镀？ …… 431
17.1.4 如何处理槽液？ …… 431
17.1.5 重金属危害特点是什么？ …… 432
17.1.6 化学镀废水及危害物质的排放标准是什么？ …… 432
17.2 废水处理方法及选择 …… 433
17.2.1 化学法处理废水分为哪几类？其工作原理是什么？ …… 433
17.2.2 物理法处理废水分为哪几类？其工作原理是什么？ …… 434
17.2.3 什么是生物处理法？ …… 434
17.2.4 如何用物理化学法处理废水？ …… 434
17.2.5 如何选择废水处理方法？ …… 435
17.3 化学镀镍废水的处理和利用 …… 436
17.3.1 处理化学镀镍液时需要注意哪些事项？ …… 436
17.3.2 如何用离子交换法进行镀镍废水的处理和利用？ …… 436
17.3.3 如何用催化还原法处理报废的化学镀镍液？ …… 436
17.3.4 如何用化学沉淀分离法处理报废的化学镀镍液？ …… 437
17.3.5 电解法处理镀镍废液的原理是什么？ …… 438
17.3.6 如何用转移利用法处理化学镀镍废液？ …… 438
17.3.7 氯气氧化法处理镀镍废液的原理和步骤是什么？ …… 438
17.3.8 如何将镀镍废液中的次磷酸盐和亚磷酸盐去除？ …… 439
17.3.9 如何除去镀镍液中的有机酸？ …… 441
17.3.10 不同的化学镀镍废液处理方法有什么区别？ …… 441
17.4 化学镀铜废液的处理和利用 …… 442
17.4.1 酒石酸盐化学镀铜废液的处理方法和原理是什么？ …… 442
17.4.2 如何对含EDTA络合剂的化学镀铜液进行处理和回收？ …… 444
17.4.3 如何处理碱性刻蚀液？ …… 444
17.4.4 如何进行铜腐蚀液的处理和回收？ …… 445
17.5 化学镀废液中其他有害物的处理和利用 …… 445
17.5.1 含钴废水如何处理和利用？ …… 445
17.5.2 如何用隔膜电解法防止粗化液老化？ …… 445
17.5.3 还原-沉淀法处理含铬废水的原理和方法是什么？ …… 446
17.5.4 如何用离子交换法处理含金废水？ …… 448
17.5.5 如何从含银废水中处理和回收银？ …… 449
17.5.6 含氰废水如何处理？ …… 450
17.6 化学镀综合废水的处理和利用 …… 450

17.6.1　化学法综合废水处理的原理和工艺是什么？…… 450
17.6.2　如何用离子交换法进行综合废水的处理和利用？…… 451
17.6.3　化学中和沉淀法处理综合废水的原理和工艺是什么？…… 452
17.7　化学镀预处理废液的处理和利用 …… 454
17.7.1　含油废水如何进行处理和利用？…… 454
17.7.2　酸碱废水如何进行处理和利用？…… 455
17.8　化学镀污泥的处理和利用 …… 455
17.8.1　为什么进行污泥脱水？污泥脱水如何分类？…… 455
17.8.2　污泥如何利用？…… 455
参考文献 …… 457

第 1 章　化学镀基本知识

1.1　化学镀的特点

1.1.1　什么是化学镀?

化学镀也称无电解镀或者自催化镀，是通过溶液中适当的还原剂使金属离子在镀件表面，通过自催化作用进行还原，实现金属沉积的过程。化学镀过程实质是定向的氧化还原反应，是有电子转移、无外电源的化学沉积过程。

1.1.2　化学镀有何特点?

化学镀的特点有以下几方面：

1）表面硬度高，耐磨性能好。镀后镀件的表面硬度可在 550 ~ 1100HV0.1（相当于 55 ~ 72HRC）的范围内任意控制选择。处理后的机械部件，耐磨性能好，使用寿命长，一般寿命可提高 3 ~ 4 倍，有的可达 8 倍以上。

2）镀层厚度极其均匀，处理部件不受形状限制，不变形。特别适用于形状复杂、深盲孔及精度要求高的细小及大型部件的表面强化处理。

3）具有优良的耐蚀性。处理后的部件在许多酸、碱、盐、氨和海水中具有很好的耐蚀性，其耐蚀性比不锈钢优越得多。

4）处理后的部件，表面粗糙度值小，表面光亮，不需重新机械加工和抛光即可直接装机使用。

5）镀层与基体的结合力高，不易剥落，其结合力比电镀铬要高。

6）可处理的基体材料广泛。可处理的材料有各种模具合金钢、不锈钢、铜、铝、锌、钛、塑料、尼龙、玻璃、橡胶、木材等。

7）化学镀镀层根据其成分的不同，可以获得非晶态、微晶、细晶等组织结构。

8）工艺装备简单、投资低，不需要电源和电极。

9）镀液通过维护调整能反复使用。

1.1.3　化学镀与电镀有什么区别?

化学镀技术不仅具有操作方便、工艺简单、镀层均匀、孔隙率小、外观良好等特点，而且由于化学镀技术大部分使用食品级的添加剂，不使用诸如氰化物等有害物质，废液排放少，对环境污染小以及成本较低，在许多领域已逐步取代电镀，成为一种环保型的表面处理工艺。化学镀与电镀的过程如图 1-1 所示。

从以上过程图可以看出，电镀是在强离子化金属溶解时依靠游离电子还原溶液中金属离子的过程。例如，在铜基体上镀金、银、钯等金属，这类镀层由于基体被溶解而导致镀层针孔较多，当基体完全被金属覆盖住后，反应将停止，所以，难以获得厚的镀

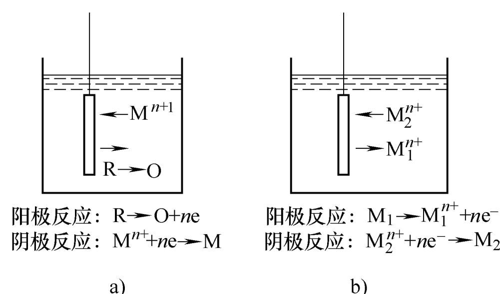


图 1-1　化学镀与电镀过程比较
a）化学镀　b）电镀

层，沉积速率随时间变化比较大。电镀与化学镀的比较如表 1-1 所示。

表 1-1　化学镀与电镀的比较

镀液与镀层的性能	电　　镀	化　学　镀
镀层沉积驱动力	电能(电压)	化学能(还原剂)
镀液的组成	比较简单	相当复杂
溶液组成的变化	小(可溶性阳极)	大
受 pH 值影响的程度	比较小	大
受温度影响的程度	比较小	大
沉积速率	采用阴极电流密度调节,沉积速率大	受温度、pH 值和基体表面活性的影响,沉积速率小
镀液寿命	长	短
镀层结晶	细	微小,非晶态
膜层厚度分布	不均匀	非常均匀
溶液管理	容易	严格
基体	导体	导体、非导体
成本	低	高

1.2　化学镀基本原理

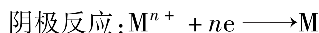
1.2.1　化学镀的基本原理是什么？

化学镀是利用合适的还原剂，使溶液中的金属离子有选择地在经催化剂活化的表面上还原析出成金属镀层的一种化学处理方法。

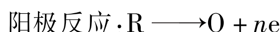
化学镀的沉积过程不是通过界面上固液两相间金属原子和离子的交换，而是液相离子 M^{n+} 通过液相中的还原剂 R 在金属或其他材料表面上的还原沉积。化学镀的关键是还原剂的选择和应用，最常用的还原剂是次亚磷酸盐和甲醛，近年来又逐渐采用肼、硼氢化物、氨基硼烷和它们的衍生物等作为还原剂，以便室温操作和改变镀层性能。从本质上讲，化学镀是一个无外加电场的电化学过程。

化学镀如果用电化学进行说明，则是金属离子 M^{n+} 被还原的阴极反应和还原剂 R

被氧化的阳极反应。



$$阴极反应:M^{n+} + ne \longrightarrow M$$



$$阳极反应:R \longrightarrow O + ne$$

式中，R 为还原剂；O 为氧化剂。

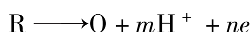
为了能使上述两反应同时进行，阳极反应的平衡电位 $\varphi_{O/R}$必须低于阴极反应的平衡电位 $\varphi_{M^{n+}/M}$，其平衡电位可用下面公式求出：

$$\varphi_{O/R} = \varphi^{\ominus}_{O/R} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[O]}{[R]}$$

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi^{\ominus}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln[M^{n+}]$$

式中，[O]、[R]、$[M^{n+}]$ 分别为氧化剂、还原剂及金属离子浓度；T 为温度；F 为常数。

还原剂的阳极反应通常与 pH 值的大小有关，此时阳极反应变为下式：



$$R \longrightarrow O + mH^{+} + ne$$

式中，m 为 H^{+}数，n 为电子数。

上式中的平衡电位应为

$$\varphi_{O/R} = \varphi^{\ominus}_{O/R} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[O][H^{+}]^{m}}{[R]} = \varphi^{\ominus}_{O/R} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[O]}{[R]} - \frac{2.3mRT}{nF}\mathrm{pH}$$

还原剂的标准电位越低，还原剂的还原能力越强。另外，若被还原的金属离子的标准电位越高，金属离子就越容易被还原。

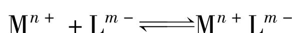
要想让金属离子的标准电位低，就必须用强的还原剂还原。

还原剂的有效程度可用它的标准氧化电位 $\varphi^{\ominus}$来判断，如次亚磷酸盐就是一个强还原剂。但也不应过分信赖 $\varphi^{\ominus}$值，因为在实际应用中，$\varphi^{\ominus}$值会由于溶液中不同的离子活度和类似其他因素的影响，而发生很大的差异，但氧化和还原电位的计算，仍有助于预先估计不同还原剂的有效程度。常用还原剂的标准氧化电位如表 1-2 所示。

表 1-2　常用还原剂的标准氧化电位

电 极 反 应	标准电位/V
$H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 2H^{+} + 2e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = -0.499 - 0.06\mathrm{pH}$
$H_2PO_2^{-} + 3OH^{-} \longrightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = -0.31 - 0.09\mathrm{pH}$
$HCHO + H_2O \longrightarrow HCOOH + 2H^{+} + 2e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = +0.056 - 0.06\mathrm{pH}$
$HCHO + 3OH^{-} \longrightarrow HCOO^{-} + 2H_2O + 2e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = +0.19 - 0.09\mathrm{pH}$
$2HCHO + 4OH^{-} \longrightarrow 2HCOO^{-} + H_2 + 2H_2O + 2e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = +0.32 - 0.12\mathrm{pH}$
$N_2H_5^{+} \longrightarrow N_2 + 5H^{+} + 4e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = -0.31 - 0.06\mathrm{pH}$
$BH_4^{-} + 8OH^{-} \longrightarrow BO_2^{-} + 6H_2O + 8e^{-}$	$\varphi^{\ominus} = -0.45 - 0.06\mathrm{pH}$

在碱性化学镀液中，需要加入络合剂，以免金属离子产生氢氧化物沉淀。设络离子为 L^{m-}，络合反应如下：



$$M^{n+} + L^{m-} \rightleftharpoons M^{n+}L^{m-}$$

络合离子的稳定常数 K 为

$$K = [M^{n+}L^{m-}]/[M^{n+}][L^{m-}]$$

M^{n+} 和 $M^{n+}L^{m-}$ 的氧化还原反应为



$$M^{n+}+ne^{-}\longrightarrow M$$



$$M^{n+}+L^{m-}+ne^{-}\longrightarrow M+L^{m-}$$

上述两个式子的标准电极电位分别表示为 $\varphi^{\ominus}_{M^{n+}/M}$、$\varphi^{\ominus}_{ML/M}$。

$$\varphi=\varphi^{\ominus}_{M^{n+}/M}+\frac{RT}{nF}\ln[M^{n+}]=\varphi^{\ominus}_{ML/M}+\frac{RT}{nF}\ln[M^{n+}L^{m-}]/[L^{m-}]$$

$$=\varphi^{\ominus}_{ML/M}+\frac{RT}{nF}\ln K+\frac{RT}{nF}\ln[M^{n+}]$$

由此可知：

$$\varphi^{\ominus}_{ML/M}=\varphi^{\ominus}_{M^{n+}/M}-\frac{RT}{nF}\ln K$$

由上式可知，在络合剂存在的情况下，其稳定常数 K 越大，金属络离子的电位越低。但当 pH 值降低时，络合剂以离子形态存在。因此金属络离子稳定常数比 K 小，所以在 pH 值较低的情况下，标准电极电位的降级较小。

1.2.2　发生化学镀反应应具备哪些条件？

进行化学镀应具备以下一些基本条件：

1）镀液本身不应自发发生氧化还原反应，即金属的还原反应限定在镀件的催化表面上进行，以免镀液自发分解。

2）镀件表面应具有催化活性，对于塑料、陶瓷、玻璃等不具备表面催化活性的非金属材料，在化学镀前应进行特殊的预处理，使其表面活化而具有催化作用；被还原金属也应具有催化性质，使沉积过程能自发持续进行。

3）还原剂的氧化电位应低于被还原金属的平衡电位。

4）可通过调节参数如镀液 pH 值、温度 T 等，实现自催化沉积过程的人为控制。

虽然化学镀与电镀相比，有一些的不足，如所用的镀液稳定性较差，且镀液的维护、调整和再生都比较复杂，而且成本较高，但也具有更多的优势。

1.3　化学镀的应用

1.3.1　化学镀的常用材料及应用范围有哪些？

最初化学镀技术仅应用于钢铁材料为主的金属材料上，以后应用范围逐步扩大，不锈钢、非铁金属、陶瓷等材料也可施镀。但是，不同基体的金属或其他材料对化学镀的适应性不一，因而镀前预处理方法不尽相同，针对不同的基体材料进行恰当的镀前预处理，是保证化学镀工艺的先决条件和步骤。也就是说，可以通过不同的镀前预处理方法，扩大化学镀技术在各种材料上的应用范围。

1.3.2　化学合金镀层的特点和应用有哪些？

化学合金镀层的晶体结构不仅与镀液中的磷含量有关，还与络合剂、添加剂有关。通过对碳素钢、合金钢、工具钢、不锈钢、耐热钢、铝、镁、铜、锌、钛、玻璃、塑

料、陶瓷等材料的研究表明，镀层中磷含量为 8%（质量分数）时，则为非晶态结构。经过 400℃左右的加热和保温，即可实现晶化处理，完成从非晶态到晶态的结构转变，镀层中生成 Ni_3P 化合物，从而使镀层硬度提高，一般镍磷镀层的显微硬度可达 500 ~ 600HV。由于镀层具有可观的高硬度，在汽车部件轻量化的进程中，扮演了重要角色。其用于汽车零部件上的实例有：制动油缸、空调压缩机、AT 变速器部件等。

1.3.3　化学复合镀层的特点和应用有哪些?

化学复合镀层的耐磨性取决于分散粒子的种类、粒径、共析量、镀层本身的硬度及热处理。上述因素的控制则由具体的用途来决定。如想获得耐磨及润滑性优异的复合镀层，通常采用 BN 或 Si_3N_4 等无机氮化物或低共析量的 PTFE 做分散微粒。PTFE 是一种具有极好化学稳定性和干润滑性能的高分子有机材料，在王水、硫酸、氢氧化钠等溶液中有极好的耐蚀性。镍磷化学镀的合金镀则具有较高的硬度和较好的基体结合性能。因此，采用化学复合镀，可以得到较好综合性能的复合镀层。另外，PTFE 的复合镀层除具有自润滑性外，还具有剥离强度高、非黏着性、拒水及抗油等复合性能。化学镀镍合金复合镀层的应用如表 1-3 所示。

表 1-3　化学镀镍合金复合镀层的应用

要求特性	分散粒子	应用实例
高硬度耐磨	金刚石	牙科用钻头、刀具、锉刀等工具及重负荷齿轮
	SiC	液压泵部件、压缩机上的凸轮环、自动装置部件（销子、凸轮定向盘、导轨），生产丝材用的滚轧系统的定向滚子
自润滑性	BN	喷射成形机的进料螺杆、喷射成形机配件（模子、夹头、衬套）
	PTFE	照像机的快门、变焦镜头部件、摄像机的滑块、熨斗底板
难剥离性 非黏着性 拒水性	PTFE	注塑模具、电动器械、医疗器械、钳、过滤器

第 2 章　化学镀的预处理

2.1　粗糙表面的整平

2.1.1　金属化学镀预处理的意义是什么?

化学镀是在被镀基体材料与镀液相接触的界面间发生的化学反应，反应顺利进行的先决条件就是确保镀液与基体材料表面有良好的接触。首先，在金属制件的成形过程中，表面可能粘上油污或形成锈蚀物、氧化物等，在工件表面与镀液之间形成中间夹层，阻碍反应的顺利进行，从而影响镀层和基体的结合力及镀层质量。当金属表面粗糙不平，以及有气孔、砂眼、裂纹等缺陷时，镀液容易存留在缺陷中，导致镀层出现“黑斑”或泛“白点”，或由于酸的腐蚀放出氢气而使镀层出现“鼓泡”。其次，粗糙或有加工缺陷的工件表面，不能镀出光滑、光亮的镀层。当工件表面有灰尘、金属粉末时，镀层将会出现“结瘤”和“毛刺”，容易脱落，使镀层表面产生小坑。

生产实践证明，化学镀生产中所发生的质量问题，如局部镀层脱落、鼓泡、麻点、花斑以及局部无镀层等现象，大多数情况是由于基体材料的镀前预处理不当造成的。尤其是镀层的结合力、耐蚀性和平整程度等性能，往往与镀前预处理质量的优劣密切相关。因此，要获得优质的镀层，选择合适的镀前预处理工艺十分必要。

2.1.2　化学镀预处理需要进行哪些基本工序?

金属工件浸入镀液前的一切加工处理和清理工序总称化学镀预处理，化学镀预处理的好坏是决定镀层质量的重要因素。在工件表面存在各种各样的表面变性层、氧化层、油污层，要得到结合力良好的镀层，必须进行一系列的预处理工作，通常镀前预处理分为机械整平、脱脂、浸蚀、水洗等。

(1) 机械整平　机械整平是为了使化学镀前的工件光滑平整，包括磨光、机械抛光、滚光、喷砂处理等。

(2) 脱脂　附在工件上的油污，会使镀液和基体金属隔离，造成镀不上等故障。轻微的小油点在化学镀时会扩散成油膜，使镀层与基体隔离，是化学镀生产中产生缺陷的主要原因。常用的脱脂方法有有机溶剂脱脂、化学脱脂、电化学脱脂和滚筒脱脂等。

(3) 浸蚀　浸蚀包括一般浸蚀、光亮浸蚀和弱浸蚀。一般浸蚀是除去工件表面的氧化皮和锈蚀物。光亮浸蚀可溶解工件上的薄层氧化膜。因为工件表面的氧化物会使化学镀液与基体金属隔离，造成镀不上、镀层疏松、孔隙率大或结合不良等问题。这样的镀层也会鼓泡、起皮或剥落，而且其耐蚀性很差。如果是阴极性镀层，则耐蚀性比其化学镀前还差。因此一定要经过浸蚀将其消除。弱浸蚀（也叫活化）是在工件进入化学镀槽前的操作，为去除表面钝化膜使其露出金属结晶组织，提高金属与工件的结合力，

通常视前道工序的不同而浸入稀酸或稀碱中。

（4）水洗　水洗包括热水洗、冷水洗、喷淋清洗、逆流漂洗、超声波清洗等。

对于铝合金、锌合金、镁合金等活泼金属基体，为提高镀层与基体结合力，还要对基体进行预镀、预浸等预处理工作，如预镀铜、预镀中性镍等。

2.1.3　什么是磨光?

磨光是借助粘有磨料的特制磨光轮（或磨光带）的高速旋转，对工件表面切削的过程。由于施加在磨轮与工件之间的压力，迫使具有锋利棱边和高硬度的磨料颗粒切削工件的表面，以磨去工件表面上的各种宏观缺陷，如腐蚀痕、划痕、焊渣、砂眼、气孔、锈斑和氧化皮等，使表面粗糙度值降低，提高工件的平整度和光亮度。磨光还可以减少镀后加工对镀层的抛损量，同时也可以提高工件的耐蚀性。

除了对个别圆形或形状规则工件可用自动磨光机外，一般仍以手工磨光为主，操作时应根据工件的形状，眼观手动，将工件表面磨光到符合质量的要求。

2.1.4　如何确定磨光时磨轮的最佳速度?

磨光效果与磨轮旋转的圆周速度有密切关系。当被磨光的金属加工表面粗糙度值要求越小，材料越硬时，磨轮圆周速度应该越大，反之应小些。圆周速度过低，生产率低；圆周速度过高，磨轮损坏快，使用寿命短。因此，要选择适当磨轮的圆周速度，只有当磨光材料与磨轮的圆周速度相配合才能获得高的磨光质量。磨光不同金属材料的磨轮最适宜的圆周速度如表 2-1 所示。

表 2-1　金属材料的磨轮最适宜的圆周速度

材料	圆周速度 v/(m/s)	磨轮直径 d/mm				
		200	250	300	350	400
		转速 v/(r/min)				
钢、铸铁、镍、铬	18 ~ 30	2850	2300	1880	1620	1440
铜、锌、银	14 ~ 18	2400	900	1500	1350	1196
铝、铅、锡、塑料	10 ~ 14	900	570	1260	1090	960

2.1.5　对工件表面划伤和凹坑的整形有哪些要求?

对工件表面的划伤和凹坑的整形方法如图 2-1 所示。

1）对单道划伤采用锉刀、砂纸等工具将划伤修成 V 形槽，槽底应呈圆弧状，如图 2-1a 所示。

2）对于表面压伤或因腐蚀而出现的凹坑，可用圆锥形砂轮打磨修形并拓宽根部和表面，再用磨石、砂纸等修整。修整后的宽度和深度略大于原来的宽度和深度，如图 2-1b 所示。

3）如果表面的划痕很密集，或腐蚀小坑成片状，可用砂轮、刮刀、锉刀、砂纸等工具将缺陷全部清除，使其平滑，如图 2-1c 所示。

2.1.6　工件化学镀前的表面粗糙度值和圆角有哪些要求?

根据 GB/T 12611—2008《金属零（部）件镀覆前质量控制技术要求》的规定，工件表面粗糙度值和圆角的规定如表 2-2 所示。对于已规定最终表面粗糙度值的工件，镀

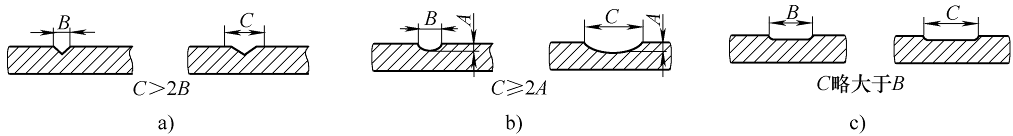


图2-1　凹坑与沟槽的整形要求

a）划痕沟槽的整形要求　b）腐蚀凹坑的整形要求　c）成片划伤或密集小坑的整形要求

A—凹坑坑深　B—凹坑长度　C—凹坑长度（略大于B）

前的表面粗糙度值应不大于图样上所要求粗糙度值的1/2。

表2-2　工件表面粗糙度值和圆角的规定

镀覆层种类	镀覆前表面粗糙度值 Ra/μm≤	圆角值 /mm
工程镀铬,需做孔隙率检查的	0.8	≥0.5
工程镀铬,不需做孔隙率检查的	1.6	
松孔镀铬	0.2	
装饰镀铬	视光亮度要求确定	≥0.5
瓷质阳极氧化	0.2	
镀钯、镀铑	0.2	≥0.5
硬质阳极氧化、绝缘阳极氧化	0.8	≥0.5
防渗碳、防渗氮、防氰化而镀铜或镀锡	3.2	

2.1.7　如何选择磨光时磨料材料？

磨料是金属表面切削和整平过程中所用到的材料，只要其颗粒具有较高的硬度、切削能力或一定的韧性，都可做磨料。磨光所用的磨料通常是人造刚玉、金刚砂、石英砂、硅藻土、铁丹和浮石等。常用磨料的主要成分、特性与用途如表2-3所示。

表2-3　常用磨料的主要成分、特性与用途

序号	名称	主要成分	矿物硬度	韧性	结构形状	粒度/mm	外观	用　途
1	人造金刚砂（碳化硅）	SiC	9.2	脆，易碎	尖锐	0.013～0.750	紫黑闪光晶粒	主要用于低强度金属（如黄铜、青铜、铝等）、硬而脆的金属（如铸铁、碳化物工具、高强度钢）的磨光
2	人造刚玉	Al_2O_3	9.0	较韧	较圆	0.050～0.750	白至灰暗晶粒	主要用于有一定韧性的高强度金属（如淬火钢、可锻铸铁、锰青铜）的磨光
3	天然金刚砂（杂刚玉）	Al_2O_3 Fe_2O_3 其他	7～8	韧	圆柱	0.065～0.750	灰红至黑色砂粒	用于一般金属的磨光
4	石英砂	SiO_2	7	韧	较圆	0.013～0.750	白至黄色砂粒	通用磨光、抛光材料，也用于喷砂及滚光
5	硅藻土	SiO_2	6～7	韧	较尖锐	0.065	白至灰红色粉末	通用磨光、抛光材料
6	浮石		6	松脆	无定形	0.013～0.128	灰黄海绵块状或粉末	磨光、抛光软金属、木材、塑料、皮革等

2.1.8　如何选择磨光时磨料的粒度？

磨料粒度通常是按筛子的号码来划分的，筛子的号码则用单位面积（cm^2）上的孔数来表示，筛子的号码越大，筛孔越小。一般以磨料能通过筛子的号码来表示该磨料的粒度。磨料的号数越大，颗粒越细；号数越小，则颗粒越粗。通常将磨料分为三组：磨光颗粒（10～90 号），磨光粉末（100～320 号）和磨光细粉（320～600 号）。在生产中，应根据金属工件的表面状态和加工后的表面质量要求来选用磨料的粒度。常用磨料粒度的选择如表 2-4 所示。

表 2-4　磨光时磨料粒度的选择

分类	粒度/mm	用　　途
粗磨	0.850～1.700	磨削量大，除去厚的旧镀层、严重的锈蚀等
	0.425～0.750	磨削量大，除去氧化皮、锈蚀、毛刺，磨光很粗糙的表面
中磨	0.191～0.300	磨削量中等，磨去粗磨后的磨痕
	0.101～0.150	磨削量较小，为精磨做准备
精磨	0.063～0.090	磨削量小，可得到比较平滑的表面
	0.025～0.050	磨削量很小，为镜面抛光做准备

2.1.9　如何选用磨光轮？

磨光轮是在用棉布或其他纤维如特种纸、皮革、呢绒或毛毡等制成的圆片外包以牛皮，用压制法、胶合法或缝合法制成。所有磨光轮表面都要粘接磨料，用骨胶、牛皮胶、明胶作为黏结剂，将磨料粘于磨光轮的轮缘表面。这些材料使磨面具有一定的弹性，对表面较硬和要求轮廓清晰的工件，应采用较硬的磨光轮（如毡轮）；表面较软和形状复杂的工件，应采用弹性较大的软轮（如布轮）。

2.1.10　磨光轮的制作方法有哪些？

先将胶碾碎，用水浸泡 6～12h，再加入一定量的水，以水浴方式在胶槽中加热（60～70℃）熔化成胶液，用粘胶机或手工在磨光轮表面涂刷胶液，再在磨料槽中滚压，粘上所需型号的磨料。在烘箱中以 40～50℃ 干燥 24h 以上，即可完成磨光轮的制作。磨光轮粘磨料时使用的胶的质量分数随所用砂的粒度不同而变化，一般磨料的粒度越细，胶的质量分数越小，不同磨料粒度下胶与水的比例如表 2-5 所示。

表 2-5　不同磨料粒度下胶与水的比例

磨料粒度/mm	0.495～0.750	0.256～0.425	0.150～0.191	0.101～0.128	0.050～0.086
胶（质量分数）	50%	40%～45%	33%～35%	30%～33%	23%～30%
水（质量分数）	50%	55%～60%	65%～67%	67%～70%	70%～77%

2.1.11　使用磨光轮时的注意事项有哪些？

使用磨光轮时需要注意的问题有：

1）确保磨光轮处于干燥状态。

2）新轮使用前，在高速旋转的磨光机上用铁辊刮平，使磨光轮表面达到平衡后再去磨料。

3）磨光轮上的磨料经一段时间使用会变钝，磨光效率显著下降，需重新刮制磨

光轮。

4）使用一段时间后，磨光轮会出现边缘磨损或中间出现凹槽，应重新刮制。

2.1.12　磨光时金刚砂自行脱落的原因及解决方法有哪些？

磨光时金刚砂自行脱落的主要产生原因及解决方法如表2-6所示。

表2-6　磨光时金刚砂自行脱落的主要产生原因及解决方法

产生原因	解决方法
在皮胶上滚压金刚砂时用力不够,金刚砂只粘在皮胶表面,黏合面小,金刚砂周围无皮胶	滚压金刚砂时可取一根小于磨轮中心孔径的铁棍,穿入磨轮中心孔中,手拿铁棍用力滚压即可
金刚砂滚压上后皮胶尚未固化,此时皮胶较软,结合牢度差	金刚砂滚压成后先在40℃左右的温度下烘烤60min,或在相应温度的通风干燥处晾干
磨轮涂皮胶之前未经烘烤预热,涂上皮胶并黏合金刚砂后,由于磨轮温度低,皮胶会很快冷却,从而影响了金刚砂的黏合强度	在涂皮胶之前磨轮先在60～80℃的烘箱中预热然后再涂皮胶和滚压金刚砂
金刚砂黏合后烘烤温度过高引起皮胶老化,皮质老化后会发脆	控制烘烤温度不超过50℃
黏合剂没有按金刚砂粒度来调配,过稀	适宜的调配比例应该是:40#金刚砂,皮胶与水之比为5:5;60#金刚砂,皮胶与水之比为4:6;120#金刚砂,皮胶与水之比为3:7;180#金刚砂,皮胶与水之比为2.5:7.5

注：表中比例均为体积比。

2.1.13　磨光带磨光有何特点？

磨光带套在磨光机的接触轮和从动轮之间，具有一定的张力，电动机上的接触轮是主动轮，利用其旋转带动磨光带运动，以便对工件进行磨光。其结构如图2-2所示。磨光带由衬底、黏合剂和磨料三部分组成。衬底可用1～3层不同类型的纸或布制成。黏合剂一般用合成树脂，也可使用骨胶或皮胶。

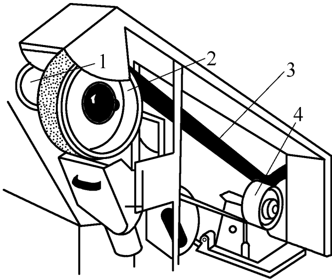


图2-2　磨光带的结构

1—电源　2—接触轮

3—磨光带　4—从动轮

与磨光轮相比，磨光带磨光有许多优点。可以用不同的材料制造出不同特点的接触轮，以适合不同的用途，如用合成树脂粘接磨料的磨光带，可以用作湿磨；磨光带磨削面积大，使用寿命长；操作时冷却较快，便于手持工件，工件变形的可能性小；操作方便，使用不同的接触轮来调节磨光带的松紧，便可对不同的工件进行磨光。

2.1.14　磨光带磨光中接触轮的特性与用途有哪些？

接触轮的特性及用途如表2-7所示。

表2-7　接触轮的特性及用途

序号	类型	材料	特性与用途	硬度[①]HRC
1	滚花或螺旋槽轮	钢	很硬,对零件磨削量大,少用	52～55
2	齿形轮	橡胶	为硬轮,对零件磨削量大,用于粗磨	70～90
3	标准锯齿轮	橡胶[②]	用于粗磨或中磨,得到较粗糙或中等粗糙的表面	30～50

（续）

序号	类型	材料	特性与用途	硬度①HRC
4	X 形锯齿轮	橡胶	用于中磨，轮子挠性较好，适用于较复杂零件的磨光	30～60
5	平面轮	橡胶	用于平面的磨光	20～40
6	柔性轮	紧压帆布	根据轮子硬度的不同，可得到从中等粗糙到相当平滑的表面	软、中、硬③
7	柔性轮	涂橡胶的帆布	对零件有一定的磨削量	中等
8	柔性轮	实心帆布	选用不同硬度的轮子可作各种磨光之用，在零件上不会留下磨痕，成本低	软、中、硬
9	柔性轮	轮毂为皮革，轮壳为帆布	用于精磨，成本低	软
10	充气轮	充气的橡胶	外形可变化，适用于磨光复杂零件，依硬度的不同，而得到不同表面粗糙度的表面	硬度由压缩空气的压力控制
11	泡沫塑料轮	泡沫塑料	用于精磨	很软

① 除序号 1 外，均为橡胶硬度。
② 也可用硬橡胶做轮毂，软橡胶做轮壳。
③ 依紧压帆布密度的不同，可制得软、中、硬的轮子。

2.1.15　如何选择磨光带的磨光参数？

使用磨光带磨光时，应根据材料种类、磨光类型选择磨光带的参数。磨光带磨光参数的选择如表 2-8 所示。

表 2-8　磨光带磨光参数的选择

材料	磨光类型	磨料	粒度/mm	磨带速度/(m/s)	润滑剂	接触轮	接触轮硬度①
普通钢	粗磨	ZA②、Al_2O_3	0.256～0.850	4～7	干磨	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	ZA、Al_2O_3	0.101～0.191	4～7	干磨或稀油润滑	平面橡胶、帆布	40～70
	细磨	Al_2O_3	0.013～0.086	4～7	稠油或抛光油润滑	平面橡胶、帆布	软
不锈钢	粗磨	ZA、Al_2O_3	0.256～0.492	3～5	干磨	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	ZA、Al_2O_3	0.101～0.191	3～5	干磨或稀油润滑	平面橡胶	40～70
	细磨	Al_2O_3、SiC	0.065～0.086	3～5	稠油或抛光油润滑	平面橡胶、帆布	软
铸铁	粗磨	ZA、Al_2O_3	0.256～0.750	2～5	干磨	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	ZA、Al_2O_3	0.101～0.191	2～5	干磨	轮齿、平面橡胶	40～70
	细磨	ZA、Al_2O_3	0.065～0.106	2～5	稀油润滑	平面橡胶	30～50
铝	粗磨	ZA、Al_2O_3	0.191～0.750	4～7	稀油润滑	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	ZA、Al_2O_3	0.086～0.150	4～7	稀油润滑	平面橡胶	40～70
	细磨	Al_2O_3、SiC	0.013～0.069	4～7	稀油或稠油润滑	平面橡胶、帆布	软
铜	粗磨	Al_2O_3、SiC	0.191～0.492	3～7	稀油润滑	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	Al_2O_3、SiC	0.101～0.150	3～7	稀油润滑	平面橡胶、帆布	40～70
	细磨	Al_2O_3、SiC	0.013～0.086	3～7	稀油或稠油润滑	平面橡胶、帆布	软
非铁金属模铸件	粗磨	ZA、Al_2O_3	0.191～0.750	5～7	稀油润滑	锯齿、平面橡胶	70～95
	中磨	Al_2O_3、SiC	0.086～0.150	5～7	稀油润滑	平面橡胶、帆布	40～70
	细磨	Al_2O_3、SiC	0.013～0.069	5～7	稀油或稠油润滑	平面橡胶、帆布	软

（续）

材料	磨光类型	磨料	粒度/mm	磨带速度/(m/s)	润滑剂	接触轮	接触轮硬度①
钛	粗磨	ZA、Al_2O_3	0.256～0.492	1～2.5	干磨	轮齿、锯齿	70～95
	中磨	SiC	0.128～0.191	1～2.5	稀油润滑	轮齿、平面橡胶	40～70
	精磨	SiC	0.065～0.101	1～2.5	稀油润滑	平面橡胶、帆布	软

① 为测量橡胶的钢轨硬度计的测量值。

② ZrO_2、Al_2O_3 为人造磨料。

2.1.16　什么是机械抛光?

机械抛光是用装在抛光机上且涂有抛光膏的抛光轮，对工件表面进行轻微切削和研磨的过程。抛光通常是用于工件表面精磨光之后去除工件表面的细微不平，进一步降低工件表面粗糙度，以获得光亮外观的精加工。抛光一般是在平整的表面上进行的，对基材没有明显的磨耗。抛光既可用于化学镀预处理，在磨光的基础上使表面进一步得到整平，也可用于镀后精加工，多为装饰-防护镀层的光泽处理。

2.1.17　机械抛光有哪些类型?

抛光可分为粗抛、中抛与精抛。粗抛是用硬轮对经过或未经过磨光的表面进行抛光，它对基材有一定的磨削作用，能去除粗的磨痕。中抛是用较硬的抛光轮对经过粗抛的表面做进一步的加工，它能去除粗抛留下的划痕，产生中等光亮的表面。精抛则是抛光的最后工序，用软轮抛光获得镜面光亮的表面，它对基材的磨削作用很小。

2.1.18　机械抛光与磨光有何异同?

机械抛光与磨光形式上基本相似，只是抛光时所用的抛光轮是用重叠起来的布做成圆轮，与磨光轮不同的是抛光轮有弹性，没有粘接磨料，而是在工作面上周期性的涂抹抛光膏代替磨料，借助抛光轮的纤维和抛光膏的作用进行抛光。

抛光过程与磨光过程的机理不同。抛光时没有明显的金属被切削下来，没有明显的金属消耗。目前认为抛光机理为：由于抛光轮的高速旋转与金属工件表面摩擦产生的高温，使金属表面产生塑性变形，填平金属表面的微凹处。同时由于大多数金属在空气中能迅速地形成一层氧化膜，抛光时产生的高温还能促使氧化膜形成，实际上从金属表面抛下来的就是这层氧化膜。当氧化膜抛去后，露出的金属表面又被氧化，这样周期地变化，直到抛光结束，就能获得较光亮的表面。在抛光过程中，金属表面氧化膜的形成和不断地被抛去这一过程起着重要作用。

2.1.19　常用抛光轮有哪些种类?

抛光轮有缝合式、非缝合式、皱褶式、折叠式四种结构形式。

（1）缝合式　它是用布片缝合而成，缝合方式有同心圆式、径向式、径向弧形式、螺旋式、方形式等。根据缝合密度和布料的不同，可制得不同硬度的抛光轮，这类轮子主要用于粗抛。

（2）非缝合式　它有圆盘式和翼片式两种，均用布片组装成软轮，专用于精抛。翼片式的使用寿命比圆盘式更长一些。

（3）皱褶式　将布卷切成45°角的布条，缝成连续的有偏压的卷，再把布卷围绕在

有沟槽的圆筒上，形成皱褶状。轮的中心可镶嵌硬纸板使轮子能与机轴配合，也可安装能通风的钢毂。这种抛光轮的特点是散热性好，适用于大型工件的高速抛光。

（4）折叠式　将圆布片两折或三折而形成“袋状”，再相互交替叠压而成。这种抛光轮易于保存抛光剂，弹性好，又有利于风冷。

2.1.20　如何选择抛光轮的转速？

为了获得最佳的抛光效果，正确地选择抛光轮的圆周速度是十分必要的。通常抛光轮的圆周速度要比磨光轮用的圆周速度稍大，抛光机的转速与工件的形状和硬度有关。工件形状简单，硬度高时，抛光机的转速应该大些，反之则小些。一般粗抛光时，可选较大的圆周速度，精抛光时则选较小的圆周速度。不同材料抛光时的圆周速度如表 2-9 所示。

表 2-9　不同材料抛光时的圆周速度

被抛光基体材料	圆周速度 v/(m/s)	被抛光基体材料	圆周速度 v/(m/s)
形状复杂的钢零件	20～25	铜及其合金、银	20～30
形状简单的钢零件	30～35	锌、铝、锡、铅及其合金	18～25
铸铁、镍、铬	30～35	塑料(选用白抛光膏)	10～15

2.1.21　抛光膏的种类及应用范围有哪些？

工件表面抛光时，需根据被抛光材料的性质及抛光表面的质量要求，配用合适的抛光膏以保证抛光质量。抛光膏是由金属氧化物粉末与硬脂酸、石墨等混合而成的，并制成软块。在生产中常用的抛光膏有黄抛光膏、红抛光膏、白抛光膏、绿抛光膏。各种抛光膏的组分及应用范围如表 2-10 所示。

表 2-10　各种抛光的膏组分及应用范围

品　名	组　分	应用范围
黄抛光膏	氧化铁、长石粉	钢铁基体的抛光
红抛光膏	三氧化二铁粉末	金、银等贵金属的精细抛光
白抛光膏	无水氧化钙、氧化镁	镍、铜及其合金、铝、有机玻璃、胶木等的抛光
绿抛光膏	三氧化二铬粉末	铬、不锈钢、硬质合金等的抛光

2.1.22　抛光膏残留在工件缝隙中对后续施镀有何危害？

经过机械抛光后，工件的缝隙中会挤入大量的抛光膏。由于这些抛光膏隐藏在工件缝隙的深处，采取常规的化学或电化学脱脂方法是难以彻底除尽的。在后续施镀过程中抛光膏在化学镀溶液中缓慢溶解，随化学镀时产生的气体一起逸出到表面，使靠近工件表面部位镀层形成上尖下宽的黑色影印，这不但严重影响镀层的装饰性能和结合强度，还会严重污染溶液，缩短化学镀溶液寿命。由此可见，工业生产中，在工件抛光后，都要用专用工具抠挖工件缝隙中的抛光膏。

2.1.23　什么是化学抛光？

化学抛光是指在合适的溶液中，在不使用外加电源的条件下对金属工件进行化学浸蚀，在浸蚀过程中，金属表面被溶液浸蚀和整平，从而获得了较光亮的表面的一种工件预处理工序。化学抛光主要是用来对金属工件进行装饰性加工。在化学抛光过程中，金

属微观表面形成了不均匀的钝化膜，或类似电解抛光过程中所形成的稠性黏膜，使表面微观凸出部分的溶解速度显著大于微观凹入部分，因此降低了工件表面的显微粗糙程度，使工件表面比较光亮和平整。同电解抛光比较，化学抛光具有设备简单，不需直流电源设备和导电夹具，可以处理细管、深孔及形状更为复杂的工件，生产率较高等优点。其缺点是表面质量一般略低于电解抛光，且溶液的使用寿命较短，溶液调整和再生也比较困难，并且往往会析出氧化氮等有害气体。

2.1.24　钢铁工件如何进行化学抛光?

钢铁工件的化学抛光工艺如表2-11所示。

表2-11　钢铁工件的化学抛光工艺

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6
组分浓度/(g/L)	磷酸(ρ=1.70g/mL)			60%(体积分数)			
	硫酸(ρ=1.84g/mL)		227mL/L	30%(体积分数)	0.1mL/L		
	盐酸(ρ=1.19g/mL)	66～77	67mL/L				
	铬酐			5～10			
	硝酸(ρ=1.40g/mL)	180～200	40mL/L	10%(体积分数)			
	氢氟酸(ρ=1.14g/mL)	70～90					
	硝酸铁	18～25					
	冰醋酸	20～25					
	柠檬酸饱和溶液	60mL/L					
	磷酸氢二钠饱和溶液	60mL/L					
	30%过氧化氢				30～50	35～40	70～80
	草酸[$(COOH)_2\cdot 2H_2O$]				25～40		
	NH_4HF_2					10	20(10)
	尿素					20	20
	苯甲酸					0.5～1.0	1～1.5
	润湿剂					0.2～0.4	0.2～0.4
	水		660mL/L				
工艺条件	pH值					2.1	2.1
	温度/℃	50～60	50～80	120～140	15～30	15～30	15～30
	时间/min	0.5～5	3～20	<10	2～30至光亮	1～2.5	0.5～2
	搅拌				可采用	需要	需要

2.1.25　钢铁工件化学抛光时有哪些注意事项?

钢铁工件化学抛光时需要注意的事项有:

1）溶液温度控制在15～25℃，温度过高，会使过氧化氢加速分解，影响溶液的寿命。

2）溶液中铁离子含量不应超过35g/L，铁含量过高时，抛光速度和抛光质量都将下降。若补充过氧化氢及其他成分后，仍不能恢复溶液的功能，应更换溶液。

3）对于表2-11中的工艺3，抛光前工件必须保持干燥并加热至同溶液温度接近后

再进入槽中，因为溶液中水含量过多，会导致抛光后的工件表面被腐蚀和失去光泽。溶液使用一段时间后，如果发现抛光过程中 NO_2 的逸出减少，则可加入密度为 1.4g/mL 的硝酸，使硝酸的体积分数达到 2% ~8%。

4）由于过氧化氢分解较快，需要每次及时补充过氧化氢（每次 5 ~10g/L）。同时，需按 4 ~6g/L 补充氢氟酸，使溶液 pH 值保持在 2.1 左右。当铁含量较高时，pH 值应控制在 1.7 ~2.1。表 2-11 中的工艺 4 草酸的补充量约为过氧化氢补充量的 1/2。

2.1.26　铜及铜合金工件如何进行化学抛光？

铜及铜合金工件化学抛光工艺如表 2-12 所示。

表 2-12　铜及铜合金工件化学抛光工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
组分浓度 /(g/L)	硫酸(H_2SO_4,98%)	260 ~280mL/L			
	硝酸(HNO_3,65%)	40 ~50mL/L	10	6 ~8	6% ~30%（质量分数）
	磷酸(H_3PO_4,85%)		54	40 ~50	70% ~94%（质量分数）
	冰醋酸(HAC)		30	35 ~45	
	铬酐(CrO_3)	180 ~200			
	盐酸(HCl)	3mL/L			
工艺条件	温度/℃	20 ~40	55 ~65	40 ~60	25 ~45
	时间/min	0.5 ~3	3 ~5	3 ~10	1 ~2

注：工艺 1 适用于精密部件；工艺 2 适用于铜及黄铜部件；工艺 3 适用于铜及黄铜部件，当温度降至 20℃时，可用于抛光白铜部件；工艺 4 适用于铜铁组合体。

2.1.27　铝及铝合金工件如何进行化学抛光？

铝及铝合金工件化学抛光工艺如表 2-13 所示。

表 2-13　铝及铝合金工件化学抛光工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5
组分浓度 /(g/L)	磷酸(ρ =1.70g/mL)	77.5	80 ~85	75	75 ~80	
	硫酸(ρ =1.84g/mL)	15.5		8.8	10 ~15	
	硝酸(ρ =1.40g/mL)	6	2.5 ~5	8.8	3 ~5	60 ~65mL
	冰蜡酸		10 ~15			
	五水硫酸铜	0.5		0.02		
	硫酸铵			4.4		
	尿素			3.1		
	硼酸	0.4				
	铬酐				2 ~5	
	氢氟酸(ρ =1.13g/mL)					15 ~20mL
	甘油					1 ~2mL
工艺条件	温度/℃	100 ~105	90 ~105	100 ~120	95 ~105	室温
	时间/min	1 ~3	2 ~3	2 ~3	2 ~3	2s

2.1.28　什么是电化学抛光？

电化学抛光又称为电解抛光，电解抛光是把金属工件置于一定的溶液中进行处理，

最终获得光亮表面的过程。电化学抛光时，被抛的工件作为阳极，惰性金属作为阴极，两极同时浸入电解槽中。黏膜理论认为：通以直流电后使被抛工件表面形成电阻率较高的稠性黏膜，这层黏膜在表面的微观凸出部分厚度较小，电流密度较大，因而金属溶解较快；微观凹入部分厚度较大，电流密度较小，因而金属溶解较慢。这种溶解速度的差异，使得表面凸出处与凹入处的厚度差减小，从而达到平整表面的目的。电化学抛光可用于金属工件化学镀前的表面准备，也可用作化学镀层的精加工，还可以单独作为一种金属加工方法。电化学抛光可以用于工具钢、结构钢、低合金钢及铬镍不锈钢、镍及镍合金、铜及铜合金、铝及铝合金等金属材料。

2.1.29　电化学抛光具有哪些优点？

电化学抛光作为金属表面处理的一种新方法，具有下列优点：

1）操作简便，容易控制抛光厚度，抛光速度较快。

2）抛光后表面粗糙度值小，可获得镜面光亮表面。

3）电化学抛光是通过电化学溶解平整抛光表面的过程，表面不会产生变形层，也不会夹杂外来物质。

4）对于形状复杂及尺寸细小的工件，采用电化学抛光的方法比机械抛光要容易得多。

5）电解过程中有氧析出，会在抛光表面形成一层氧化膜，从而提高表面的耐蚀性。

2.1.30　电化学抛光具有哪些缺点？

电化学抛光的缺点有：

1）电化学抛光不能除去深度划痕等表面缺陷，也不能去除基体中的非金属夹杂物。

2）对于多相合金，因各相的溶解速度不相同，可能导致抛光表面不平整。

3）电化学抛光可能会溶解被抛工件表面因机械加工形成的冷作硬化层，从而降低工件的表面硬度。

4）电化学抛光降低了表面粗糙度值，因而会降低工件表面的摩擦因数。

2.1.31　钢铁工件如何进行电化学抛光？

钢铁工件电化学抛光工艺如表 2-14 所示。

表 2-14　钢铁工件电化学抛光工艺

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6
组分浓度/(g/L)	磷酸(H_3PO_4,85%)	65~70mL/L	72mL/L	65~70mL/L	11mL/L	50~60mL/L	42mL/L
	硫酸(H_2SO_4,98%)	12~15mL/L			36mL/L	20~30mL/L	
	铬酐(CrO_3)	5~6	23	12~14	10		
	甘油[$C_3H_5(OH)_3$]				25		47
	水(H_2O)	12~14	5	18~20	18	20	11
工艺条件	密度/(g/cm³)	1.73~1.75		1.70~1.74	>1.46	1.64~1.75	
	电压/V					6~8	15~30
	阳极电流密度/(A/dm²)	20~30	20~80	20~30	10~25	20~100	5~15

（续）

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6
工艺条件	温度/℃	60～70	65～75	75～80	40～80	50～60	100
	时间/min	10～15	3～5	10～15	3～10	10	30
	阴极材料	铅	铅	铅	铅	铅	铅

注：1. 工艺 1 溶液适用于碳的质量分数低于 0.45% 的碳钢。
2. 工艺 2、3、4 溶液适用于各种类型的钢材。
3. 工艺 5、6 溶液适用于不锈钢。

2.1.32　如何对铜及铜合金工件进行电化学抛光？

铜及铜合金工件电化学抛光工艺如表 2-15 所示。

表 2-15　铜及铜合金工件电化学抛光工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5
组分浓度/(mL/L)	磷酸(H_3PO_4)	70	700	420	650～700	350
	铬酐(CrO_3)			60g/L		
	硫酸(H_2SO_4)				100	
	乙醇(C_2H_5OH)					620
	水(H_2O)	30	350	200	300	
工艺条件	溶液密度/(g/L)	1.55～1.60	1.55～1.60	1.60～1.62		
	温度/℃	10～30	20～30	25～40	20	20
	时间/min	15～30	15～30	1～3	15	10～15
	阳极电流密度/(A/dm^2)	6～8	6～8	30～50	10	2～7

注：1. 工艺 1 的阴极材料用铜。
2. 工艺 2 适合于铜与黄铜及含量低的青铜。
3. 工艺 3 适合于纯铜与黄铜件。
4. 工艺 4 适合于锡的质量分数低于 6% 的铜合金。
5. 工艺 5 适合于铝的质量分数高于 30% 的铜合金。

2.1.33　铝及铝合金工件如何进行碱性电化学抛光？

铝及铝合金工件碱性电化学抛光工艺如表 2-16 所示。

表 2-16　铝及铝合金工件碱性电化学抛光工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3
组分浓度/(g/L)	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	130～150		
	碳酸钠	350～380		
	NaOH	3～5	12	12
	EDTA		10	25～40
工艺条件	pH 值	11～12		
	电压 U/V	12～25	正向 15,负向 10,电流换向频率 1Hz	7
	阳极电流密度/(A/dm^2)	8～12		20
	温度/℃	94～98	40	45～50
	时间/min	6～10		
	适用范围	纯铝和 LT66 等		工业纯铝

注：1. 工艺 1 以不锈钢板或普通钢板作为阳极。溶液需搅拌或阳极移动。
2. 工艺 2、3 抛光后，零件表面反射率达到约 90%，铝材损耗为 0.01～0.02g/cm^2。

2.1.34 铝及铝合金工件如何进行磷酸基电化学抛光？

铝及铝合金工件磷酸基电化学抛光工艺如表 2-17 所示。

表 2-17 铝及铝合金工件磷酸基电化学抛光工艺

工 艺 号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8①
组分（质量分数，%）	磷酸（H_3PO_4，85%）	86～88	60	60～70	43	36	400mL	600mL	75
	硫酸（H_2SO_4，98%）			30～50	43	36	60mL	400mL	7
	铬酐（CrO_3）	14～12	20	6～8	3	4			
	乙二醇（$C_2H_6O_2$）						400mL		
	甘油（$C_3H_8O_3$）							10mL	15
	氢氟酸（HF，40%）								3
	水（H_2O）	达到密度值	20	4～7	11	24	140mL		
工艺条件	密度/（g/cm^3）	1.70～1.72		1.65～1.70					
	温度/℃	70～80	60～65	60～80	70～80	70～90	85～95	70～80	室温
	电流密度/（A/dm^2）	15～20	40	15～75	30～50	20～40	15～25	20～30	≥8
	电压/V	12～15			12～15	12～15			12～15
	时间/min	1～3	3	5～10	2～5	2～5	5～7	3～5	5～10
适 用 性		适于纯 Al、Al-Mg、Al-Mg-Si 合金	适于含 Cu3%、Mg1.5% Ni1%、Fe1%的②合金	适于纯 Al、Al-Mg、Al-Mn、Al-Cu 合金	适于纯 Al、Al-Cu 合金	适于纯 Al、Al-Mg、Al-Mn 合金	适于纯 Al 及多种铝合金	适于纯 Al 及多种铝合金	适于含 Si 的铝压铸件

① 抛光后先在 NaOH（质量分数为 5%）溶液中，于室温下浸 5min 后再水洗，以防光亮度降低。

② 均为质量分数。

2.1.35 钛及钛合金工件如何进行电化学抛光？

钛及钛合金工件电化学抛光工艺如表 2-18 所示。

表 2-18 钛及钛合金工件电化学抛光工艺

工 艺 号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8	工艺 9
组分（质量分数，%）	磷酸（H_3PO_4，85%）	75～80	60～80						70～80g/L	
	氢氟酸（HF，48%）	15～20	10～15	10～18	20～25	6	20～30	100 mL/L	170～200g/L	50～55g/L
	硫酸（H_2SO_4，98%）			80～85	40～50		50～65			950～960g/L
	铬酐（CrO_3）							400g/L	450～500g/L	
	甲醇（CH_3OH）		5～30							
	氟化氢铵（NH_4HF_2）									185～190g/L
	氨基磺酸（HNH_2SO_3）									65～70g/L
	氟钛酸钾（K_2TiF_6）									18～20g/L

（续）

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8	工艺 9
组分（质量分数，%）	乙二醇（$C_2H_6O_2$）				22～28	88				
	乙醇胺（C_2H_7NO）				1～2					
	硝酸（HNO_3）						7～16			
	草酸钛钾								2.5～5	
工艺条件	温度/℃	15～20	15～20	15～20	40～65	25～40	20～40	15～20	10～60	25～50
	电流密度/（A/dm^2）	50～100	50～100	50～100	100～140	8～10	80～100	20～50	20～60	40～60
	电压/V	6	8～17	5～6	8～13		8～15	3～7		8～10
	时间/min				2～3	数分钟	0.5～1	数分钟	3～5	数分钟

注：1. 工艺 2 溶液时不加水，而用甲醇代之，以降低对基材的浸蚀。
2. 工艺 1、3、4 溶液成分含量为体积分数。

2.1.36　镍及镍合金工件如何进行电化学抛光？

镍及镍合金工件电化学抛光工艺如表 2-19 所示。

表 2-19　镍及镍合金工件电化学抛光工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
组分浓度/（mL/L）	磷酸（H_3PO_4）	1150			750
	铬酐（CrO_3）	250g/L	72～75g/L	60g/L	900g/L
	硫酸（H_2SO_4）	105	2～3		
	甘油（$C_3H_8O_3$）		2～3g/L		
	柠檬酸（$C_6H_5O_7 \cdot H_2O$）			40	
	柠檬酸铵[$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$]				60g/L
	水（H_2O）	余量	18～25	30	20
工艺条件	溶液密度/（g/L）		1.62～1.65	1.60～1.62	
	温度/℃	10～30	20～30	35～40	20～25
	时间/min	1～2	1～3	1～3	1～2
	阳极电流密度/（A/dm^2）	30～40	30～40	30～40	15～20

注：1. 工艺 1、工艺 2 适合于镍镀层和镍基体的抛光。
2. 工艺 3 适合于镍基体的抛光。
3. 工艺 4 适合于镍和镍铁合金的抛光。

2.1.37　使用通用电解液进行电化学抛光时采用怎样的工艺条件？

通用电解液进行电化学抛光工艺如表 2-20 所示。该方法适用于多种金属同时进行电化学抛光，但抛光质量与专用电解液相比较差。

2.1.38　什么是刷光？操作时有哪些注意事项？

刷光是把金属丝、动物毛、天然或人造纤维制成的刷轮装在抛光机上，利用刷光轮对金属表面的污垢进行清理的过程。

1）刷光可以用来除去工件表面的氧化皮、锈蚀、旧涂装层、焊渣及其他污物，这时要选用刚性大的钢丝刷轮和较高的转速。用作工件浸蚀后的去浮灰时，可选用刚性小切削力低的黄铜丝、纤维丝刷轮。

2）刷光可用来除去工件机加工后留在表面棱边的毛刺，这时要选用切削力较大的刷轮。对于圆孔棱边的毛刺，常选用杯形刷光轮，如图 2-3 所示。内螺纹毛刺常选用小

表 2-20　通用电解液进行电化学抛光工艺

序号	电解液组分和含量	温度/℃	电流密度/(A/dm²)	电压/V	时间/min	说明
1	磷酸(H_3PO_4) 328g/L 铬酐(CrO_3) 372g/L 硫酸(H_2SO_4) 25g/L 硼酸(H_3BO_3) 8.3g/L 氢氟酸(HF) 33g/L 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 12g/L 邻苯二甲酸酐($C_8H_4O_3$) 4.3g/L	94	5~70		数分钟	不同金属的电流密度与抛光时间为 金属电流密度/(A/dm²)　抛光时间/min 钢 17~40　2~4 铁 10~15　3.0~3.5 轻合金 12~40　2 青铜 18~24　2.0~2.5 铜 5~15　1.5 铅 30~70　6 锌 20~24　2.0~2.5 锡 7~9　1.5~3.0
2	磷酸(H_3PO_4,98%) 86%~88%① 铬酐(CrO_3) 12%~14%①	30~100	2~100		数分钟	可抛光钢铁、铜、黄铜、青铜、镍、铝、硬铝
3	乙醇 144mL 三氯化铝($AlCl_3$) 10g 氯化锌($ZnCl_2$) 45g 丁醇($C_4H_{10}O$) 16mL 水 32mL	20	5~30	15~25		可用下列任一方法对铝及铝合金、钴、镍、锡、钛、锌电抛光 1)抛光1min后热水洗,如此反复数次 2)上下迅速移动阳极,持续3~6min
4	硝酸(HNO_3,65%) 100mL 甲酸(CH_3OH) 200mL	20	100~200	40~50	0.5~1	可抛光铝、铜及铜合金、钢铁、镍及镍合金、锌、铟。使用时应冷却,溶液有爆炸危险。若有浸蚀现象,可降低电流密度

① 均为质量分数。

型刷轮，外表面棱边的毛刺选用密排辐射刷轮。

3）可以在工件刷出具有装饰作用的丝纹，叫作丝纹刷光。这时压力不能太大，否则将不是丝的端面而是丝的侧面与工件接触，这样便不会产生丝纹效果。丝纹刷光的速度也不宜太大。在干刷时，工件表面应清洁，无锈蚀与油污；湿刷时，使用无腐蚀作用的清洗剂。刷光还可以用作缎面修饰，采用细而软的金属丝，有时也用动物毛或纤维刷轮，使工件表面获得无光的缎面状外观。操作时应使刷痕均匀一致，并与工件的轮廓线平行。

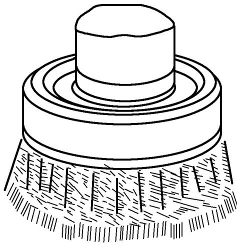


图 2-3　杯形刷光轮

2.1.39　常用刷光轮有哪些类型？

常用刷光轮的类型、特点及用途如表 2-21 所示。

2.1.40　金属丝刷光轮的类型及用途有哪些？

金属丝刷光轮的类型及用途如表 2-22 所示。

表 2-21　常用刷光轮的类型、特点及用途

刷光轮类型	特　　点	主 要 用 途
成组的辐射刷光轮	用金属丝成组编织而成。刚性大,切削力强,使用寿命长。应作动平衡处理	用作表面清理,除去网状传送带网孔中的残留物(如树脂渣、石棉渣等)
波形辐射刷光轮	用呈小波纹状的、较长金属丝编织而成。刚性小,切削力不大	适用于手持零件进行操作,可对较不平整的表面进行加工
杯形刷光轮	用金属丝编织成杯形	用作丝纹刷光、表面清理和去毛刺,还适于便携式电动工具上使用
普通宽面刷光轮	用金属丝或猪鬃等编织而成	用作表面清理,主要用在冶金工厂的板材电镀、涂装等生产线上
条形宽面刷光轮	用金属丝或猪鬃等间断编织而成	用于当用普通宽面刷时,会使刷轮受力不稳定的场合,也用于对传送带的表面进行清洁处理
短丝密排辐射刷光轮	用较短的金属丝紧密编织而成、刚性大,切削力强	用于去毛刺
小型刷光轮	用金属丝或猪鬃等编织而成的、不同形状的小型刷光轮	用于对内型面的清理或去毛刺

表 2-22　金属丝刷光轮的类型及用途

金属丝类型		主 要 用 途
材料	规格	
黄铜丝	很细	得到细致的缎面
	细	得到缎面
	中、粗	得到粗糙的缎面,进行丝纹刷光
	很粗	对浸蚀后的铜、黄铜、铸铁表面进行清理
镍-银丝	同上	使用场合基本与上相同,但用于要求用金属丝刷光轮处理后仍保持白色的软金属零件的加工,因为黄铜丝刷光轮加工后会留下黄色
钢丝	很细	得到缎面,进行丝纹刷光
	细、中	丝纹刷光
	粗、很粗	表面清理,去毛刺
不锈钢丝	同上	使用场合与钢丝刷光轮相似,但可防止零件表面变色和生锈,因价贵而少用

2.1.41　什么是成批光饰?

为克服研磨和抛光劳动强度大、劳动条件差、生产率不高的缺点，对小型工件常采用成批光饰的方法。成批光饰是将被处理的工件与磨料、水或油和化学促进剂一起放入专用容器内，通过振动、旋转使工件与磨料产生摩擦，去除工件表面油脂、锈迹，降低表面粗糙度值的过程。成批光饰的主要特点是一次能处理大量工件，省工、省时，质量稳定，成本较低。它适于多种形状的金属或非金属工件的光饰加工。成批光饰可以采用湿态加工和干态加工。

根据加工方式的不同，常用的成批光饰分为普通滚光、振动光饰、旋转光饰、离心盘光饰、离心滚光等。除以上加工方法外，还有工业生产中应用较少的振动旋转滚光、往复式光饰、化学加速离心滚光、电化学加速成批光饰等方法。

2.1.42　不同的光饰方法有何优缺点?

不同光饰方法的优缺点如表 2-23 所示。

表 2-23　不同光饰方法的优缺点

光饰方法			优　　点	缺　　点
普通光饰	普通滚光		成本低,设备简单,易维修	速度慢,零件尺寸受限制,不能在加工过程中检查零件
普通光饰	振动光饰	筒形振动机	加工速度较快,镀件尺寸不受限制,可在加工过程中检查零件	速度比高能光饰慢
普通光饰	振动光饰	碗形振动机	磨削比较柔和,可得到光饰质量比筒形振动机高而清洁的表面,可在加工过程中检查零件	速度比筒形振动机慢,零件尺寸受到限制
高能光饰	离心滚光		速度快,零件间的碰撞小,可处理脆而精密的零件,能提高基材的疲劳强度	只能处理小零件,设备成本高,不能在加工过程中检查零件
高能光饰	离心盘光饰		速度快,可在加工过程中检查零件	设备成本高,零件尺寸受到限制
高能光饰	旋转光饰		速度很快,零件不发生碰撞	零件尺寸和形状受到限制,每次加工零件的数量有限,生产成本高

2.1.43　如何选择成批光饰用磨料？

成批光饰在湿态加工时使用的磨削介质包括磨料、化学促进剂和水，干态加工时只需要磨料。常用磨料分天然磨料、烧结磨料、预成形磨料、钢材磨料、动植物磨料五种。根据被加工工件的材料外形及光饰的质量要求选择所需磨料。预成形磨料具有不同的形状和规格，常作为首选磨料。选用磨料应遵循以下几项基本原则：

1）针对工件外形特点选用合适形状的磨料，如图 2-4 所示。

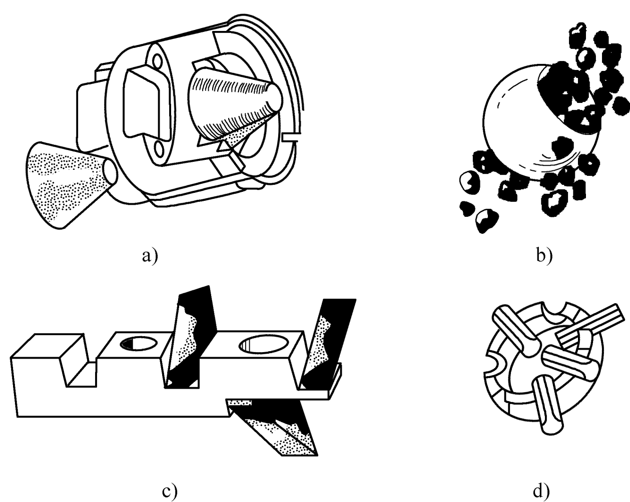


图 2-4　磨料形状与工件外形相匹配示意图

a）锥台状磨料　b）碎粒状磨料　c）棱块状磨料　d）圆柱状磨料

2）金属工件一般使用硬质磨料，塑料工件选用动植物和硬质磨料的混合物。

3）选用不同尺寸的磨料混合使用，以利于工件上不同外形的表面的加工。

4）对于有内孔的工件，为防止孔堵塞，不应选择外形尺寸与孔径相近的磨料。

2.1.44　如何选用合适的磨料与工件体积比？

对于普通滚光和振动光饰的工件，可按表 2-24 查出工件材料、形状、光饰要求、零件使用要求、零件化学镀种类、单个工件重量等各因素的单个比值，然后相加得到要求的体积比。例如，工件为铝结构件，形状简单，要求去氧化层，为结构件进行防护性化学镀，单件重量 6t，查表 2-24 得：材料铝合金为 3，形状简单为 1，去氧化层为 2，结构件为 2，防护性化学镀为 1，工件重量为 1，这时 3 + 1 + 2 + 2 + 1 + 1 = 10，即磨料与工件的体积比为 10。对于其他光饰方法也可参考表 2-24 经试验选用。

表 2-24　普通滚光和振动光饰的体积比的选择

因素	比　　值		
	1	2	3
材料	钢铁	铜、锌	铝
形状	简单	较复杂	复杂
光饰要求	去刀痕、毛刺	去氧化层、倒角	抛光
零件使用要求	装饰	结构件	受力件
零件电镀的种类	防护性	功能性	装饰性
单个零件重量/g	30 ~ 120	30 ~ 240	> 240

2.1.45　什么是振动光饰？

振动光饰是在普通滚光的基础上发展起来的一种更高效的光饰方法。振动光饰机是将筒形或碗形的容器安装在弹簧上，通过容器底部安装的振动装置，带动容器振动，使容器内的工件沿着一定的运动路线运动，在运动中工件与工件、工件与磨料之间产生摩擦，有效地提高工件表面的光亮度。振动光饰不受工件形状的限制，无论形状如何，尺寸大小，加工后内外表面的光亮程度基本一致。工件在光饰过程中相互撞击很小，因此不会改变工件的力学性能。振动光饰的生产效率大大高于普通滚光，适用于加工尺寸较大的工件，且容器无需密封，因此在光饰过程中可以随时检查工件的表面质量。振动频率和振幅是振动光饰的两个最重要参数，振动频率一般选择 20 ~ 30Hz，振幅一般选择 3 ~ 6mm。

2.1.46　喷砂有何用途？

喷砂是用机械的方法或借助压缩空气的力量，使砂粒形成高速砂流射向金属工件表面，利用强大的撞击力量对工件进行清理和修饰的加工方法。喷砂具有以下用途：

1）除去工件表面上的锈蚀、积炭、焊渣、旧漆层或其他干燥了的油类物质，去除工件的毛刺或方向性磨痕，以及铸件、锻件或热处理后工件表面的型砂及氧化皮。

2）用于处理某些不宜用化学方法进行前处理的工件表面，如处理对氢脆性非常敏感的高强度钢表面上的氧化膜，清理水溶液中极易腐蚀的镁合金制件。

3）提高工件表面粗糙度值，为涂装或其他涂层的附着做准备。

4）对切削刀具进行湿喷砂，可以提高其使用寿命。

5）喷细砂还用于对工件表面进行装饰性的消光处理或麻面处理，如在玻璃或陶瓷表面上进行喷花。

6）清理焊接件的焊缝，保证组合件的质量。

7）喷砂可用于热喷涂或涂料涂装前的除锈，经过喷砂的工件可以直接进入化学镀槽或磷化槽等转化膜槽。

2.1.47　喷砂常用磨料有哪些？

喷砂用的磨料主要有钢砂、氧化铝砂、石英砂、碳化硅等，其中以使用氧化铝砂为最好，因其不易粉化，可以改善工人的劳动条件。但生产中使用较多的仍然是石英砂，主要是由于成本低，可反复回收使用。喷砂时应根据工件材料、表面状态和加工要求，选用不同粒度的磨料和喷砂时所用的压缩空气的压力大小。工件表面状态与空气压力和砂粒尺寸的关系如表2-25所示。

表2-25　工件表面状态与空气压力和砂粒尺寸的关系

零件类型	砂粒尺寸/mm	空气压力/kPa
厚度大于3mm的钢铁件	2.5～3.5	250～400
厚度小于3mm的钢铁件	1.0～2.0	150～250
小型零件、薄壁零件、黄铜件	0.5～1.0	100～150
厚度1mm以下的钢铁铸件	0.5以下	50～100
铝及铝合金零件	0.5以下	50～100

2.1.48　喷砂的种类有哪些？

喷砂可分为干喷砂与湿喷砂两类。干喷砂除锈效率较高，加工表面较湿，喷砂粗糙，并且粉尘较大，磨料破碎率高。湿喷砂是在砂料中以一定的配比加入水和防锈剂等功能性材料，使砂料成为砂水混合物，再进行喷砂，以减弱砂料对工件外表面的冲击作用，从而达到光饰工件外表面的作用，所以湿喷砂常用于精密工件的加工，并且污染较小。对尺寸要求较高的工件也可以使用较细的砂粒喷砂。喷砂时应注意的是，油污较重的工件在喷砂前应先进行脱脂处理，并且工件在喷砂后，如果不立即进行下道工序，必须进行工件的短期防锈处理，砂子在下次使用前应进行烘干。

2.1.49　喷丸与喷砂有何异同点？

将喷砂所用磨料改为钢丸、玻璃丸或陶瓷丸等丸状颗粒对工件表面进行喷射，就是喷丸处理。喷丸主要用于使工件产生压应力而提高疲劳强度和抗应力腐蚀能力。另外，喷丸可代替一般的冷、热成形加工工艺，并对扭曲的薄壁件进行校正，但喷丸后温度不宜过高，以免产生的压应力消失。喷丸与喷砂的不同点有：

1）磨料不同，喷丸用玻璃丸和钢丸等代替了喷砂中的石英砂等磨料。

2）喷丸除锈效果较喷砂效果差，但是可在工件表面产生压应力而提高疲劳强度和抗应力腐蚀能力。

2.1.50　喷丸强度受哪些因素影响？

影响喷丸强度的因素主要有：

（1）喷丸的硬度　喷丸硬度值的降低，将使喷丸强度降低，但当其硬度大于工件的硬度时，喷丸硬度值的变化不影响喷丸强度。

（2）喷丸的破碎量　破碎喷丸的喷丸强度低，因此应经常清除碎丸，要保证喷丸的完整率不低于85%。

（3）喷射角度　呈垂直状态时，喷丸强度最高，因此一般均以此状态进行喷丸处理。若受工件形状的限制，必须以小角度喷丸时，为保证强度，应适当加大喷丸尺寸与喷射速度。

（4）喷丸速度　喷丸速度增高，喷丸强度便加大。

（5）喷丸尺寸　喷丸尺寸越大，则喷丸强度也越大，但喷丸的覆盖率降低。因此，应在满足所需喷丸强度的前提下，尽量减小喷丸的尺寸。另外，喷丸直径不应超过所处理工件沟槽内圆半径的 1/2。喷丸粒度一般为 0.3 ~ 2.0mm。

2.1.51　什么是滚光？

普通滚光通常采用木制或铁制的多边形滚筒，滚筒内加入酸性或碱性的化学活性剂同工件一起滚动，通过工件与磨料的相对运动来达到脱脂、除锈和降低表面粗糙度值的目的。这种光饰方法设备简单，成本较低，主要适用于小型工件，也适用于钢铁工件镀层的预处理，但对于较深的小孔内表面，滚光作用不大。滚光法一般不适用于带有螺纹的工件，因为滚光过程会破坏螺纹，但经过热处理的自攻螺纹，由于表面硬度较高，仍可使用此方法进行光饰。滚筒应选择适当的转速，如速度过低，磨削作用较差，效率较低；如速度过高，工件所受离心力过大，会造成工件的相互碰撞。因此滚筒转速一般控制在 20 ~ 45r/min。滚光的时间依工件原始表面粗糙程度和加工精度的要求不同，可在数小时到数天不等。

2.1.52　滚光用滚筒有哪些类型？

常用滚筒分为卧式封闭滚筒、卧式浸没滚筒、倾斜式开口滚筒三种类型。

（1）卧式封闭滚筒　这种滚筒多为六边或八边形筒，工件与磨料从开口处放入后盖好，进行水平旋转滚光，应用最为广泛。滚筒的装载量应在 60% ~ 70%（体积分数），如装载量过高，滚光作用将有所减弱，滚光时间延长；如装载量过低，滚光作用过强，表面粗糙度值增大。

（2）卧式浸没滚筒　这种滚筒的结构与滚镀的滚筒相似，只是取消了导电杆。其特点是滚磨下来的锈蚀污物、金属屑等可通过滚筒壁上的孔流出，使工件保持清洁状态，减轻滚光后工件的清洗量。卧式滚筒的直径一般为 300 ~ 600mm。为防止不同类型工件的混杂，可将其分隔成若干个小间，分别装入不同的工件进行滚光。

（3）倾斜式开口滚筒　这种滚筒呈多边筒形，其磨削能力较卧式滚光低，主要用于轻度滚光。有时可将木屑等吸水性材料与工件一起滚动，起到对工件的干燥作用。

2.2　脱脂

2.2.1　脱脂的目的是什么？

金属制品在机械加工、存放或磨光与抛光过程中，都不可避免地要黏附油污，这层油污会在工件表面形成油膜，使镀层与基体结合不牢固，产生起皮、起泡等现象，是化学镀生产中产生次品的主要原因。同时油污还会污染镀液，影响化学镀溶液的性能。为了保证工件的化学镀质量，使镀层与基体结合牢固，基体材料在进行化学镀之前必须先

进行脱脂处理。

黏附于工件表面的油污可分为矿物油、植物油和动物油三种类型。按油脂的化学性质又可分为可皂化油和不可皂化油两类。皂化油是由动植物制备得来的，不溶于水且密度比水轻，这些油脂能与碱作用发生皂化反应，生成溶于水的肥皂，所有的动物油和植物油均属于该类油脂；另一类为不可皂化油脂，如矿物油，它们与碱不发生作用，该类油脂一般都不溶于水，而溶于有机溶剂，例如凡士林、石蜡和各种润滑油等，均属此类。

2.2.2　常用的脱脂方法有哪些？

常用的脱脂方法包括有机溶剂脱脂、化学脱脂、电化学脱脂、擦拭脱脂、滚筒脱脂和超声波脱脂，也可将以上方法联合使用，以达到更好的效果。常用脱脂方法的特点及应用范围如表2-26所示。

表2-26　常用脱脂方法的特点及应用范围

脱脂方法	特　点	适用范围
有机溶剂脱脂	皂化油脂和非皂化油脂均能溶解，一般不腐蚀零件。脱脂快，但不彻底，需用化学或电化学方法补充脱脂。有机溶剂易燃、有毒、成本较高	可对形状复杂（接缝、不通孔）的小零件、非铁金属件、油污严重的零件及易被碱溶液腐蚀的零件做初步脱脂
化学脱脂	方法简便、设备简单，成本低，但脱脂时间长	一般零件脱脂
电化学脱脂	脱脂效率高，能除去零件表面的浮灰，浸蚀残渣等机械杂质，但阴极电解脱脂零件易渗氢，深孔内油污去除较慢，且需有直流电源	一般零件的脱脂或阳极去除浸蚀残渣
擦拭脱脂	操作灵活方便，不受零件限制，但劳动强度大，工效低	大、中型零件或不宜用其他方法脱脂的零件
滚筒脱脂	工效高，质量好，但不适用于大零件和易变形的零件	精度不太高的小型零件
超声波脱脂	对基体腐蚀小、脱脂效率高、净化效果好。复杂零件边角、细孔、不通孔以及空腔内壁等都能彻底脱脂	形状复杂的特殊零件脱脂

2.2.3　如何检验脱脂是否彻底？

检验脱脂是否彻底的方法如下所述：

（1）挂水试验法　将被检查的工件放入水中，然后提起，观察挂水后水膜被油膜间断的状态。若工件表面有一层连续的水膜存在，无间断状态，即表示工件整个表面脱脂彻底；反之，脱脂不彻底，还应继续进行脱脂。但是在乳化脱脂和置换脱脂时不能使用该方法，因为表面活性剂吸附在金属或微量油膜表面，使水膜呈无间断状态，造成除尽的假象。

（2）水滴试验法　又称水珠试验法。将水珠滴于工件表面上，若工件表面脱脂不彻底，水珠便滴成球形，当工件摆动时，球形水珠立即会滚落下来；反之，当脱脂彻底时，水滴则成水膜状散布于工件表面上。

（3）酸液浸渍法　将脱脂后工件经水洗后浸入酸液中，浸渍20～30s，取出用水冲

洗表面，若水膜呈无间断状态，则说明油脂已去除干净。

2.2.4　有机溶剂脱脂有何特点？

有机溶剂脱脂是利用有机溶剂能溶解油脂的物理性质，将制品表面的油污除去的一种脱脂方法。其优点是能除去各类油脂，脱脂速度快，设备简单，除特殊情况外一般不腐蚀被处理的金属，适用于锌合金或非铁金属与非金属压合的工件；缺点是脱脂不彻底，当附着在基体材料表面的有机溶剂挥发以后，其所携带的油污会在基体材料表面上少量残留，必须补充脱脂。因大多数有机溶剂价格高，具有易燃性和毒性，操作场所要装排风机。

2.2.5　脱脂常用的有机溶剂有哪些？

常用的有机溶剂有煤油、汽油、苯类、酮类、三氯乙烯、四氯化碳、酒精等，其中最有效的是三氯乙烯和四氯化碳，它们不会燃烧，可在较高温度下脱脂，脱脂效率高，其缺点是有剧毒。一般采用煤油、汽油、苯类等有机烃类溶剂进行冷态浸渍或擦拭脱脂，这些有机烃类溶剂成本低，毒性小，对大多数金属无腐蚀作用。常用有机溶剂的物理化学性质如表 2-27 所示。

表 2-27　常用有机溶剂的物理化学性质

名称	分子式	相对分子质量	密度/(g/cm³)	沸点/℃	燃烧性	毒性
酒精	C_2H_5OH	46	0.789	78.5	易	有
丙酮	C_3H_6O	58	0.79	56	易	有
苯	C_6H_6	78	0.895	80	易	有
甲苯	$C_6H_5CH_3$	92	0.866	110～112	易	有
二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.2	0.897	136～144	易	有
汽油		85～140	0.69～0.74		易	无
二氯甲烷	CH_2Cl_2	84.94	1.316	39.8	不	有
三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$	133.42	1.322	74.1	不	无
三氯乙烯	C_2HCl_3	131.5	1.456	86.9	不	有
四氯化碳	CCl_4	152	1.585	76.3	不	有
全氯乙烯	C_2Cl_4	165.85	1.613	121	不	无

2.2.6　用三氯乙烯脱脂时有哪些注意事项？

在使用三氯乙烯进行脱脂时，需要注意的问题有：

1）设备密闭性良好，谨防蒸气泄露。脱脂设备底部的集液池要有足量的三氯乙烯，一般应超过加热器 50mm，不高于工件托架高度。加热器不能露出液面，采用水蒸气加热，蒸汽压力不得超过 0.2MPa，以控制三氯乙烯的汽化率。

2）三氯乙烯在紫外线照射下，受光、热、氧气、水的作用，会分解出剧毒的碳酰氯（即光气）和强腐蚀的氯化氢。若在铝、镁金属的催化下，这种分解作用更剧烈，因此采用三氯乙烯脱脂，应避免日光照射和带水入槽。铝、镁工件不宜采用三氯乙烯脱脂。

3）严禁在脱脂设备附近出现火种及火情。及时捞出落入槽内的铝、镁工件，槽壁应涂以富锌漆等防腐涂层，槽侧需有抽风装置。

4）三氯乙烯要避免与氢氧化钠或水中 pH 值大于 12 的任何物质接触。因为氢氧化钠与三氯乙烯一起被加热时，会产生二氯乙炔，容易发生爆炸。

2.2.7　什么是化学脱脂？化学脱脂有哪些类型？

化学脱脂是利用热碱溶液对油脂进行皂化作用和乳化作用，除去可皂化性油脂；同时利用表面活性剂的乳化作用，以除去非皂化性油脂。该方法的主要特点是设备简单，操作容易，成本低，脱脂液无毒且不易燃，能适用于一般的金属工件脱脂，但脱脂时间较长，效率低。

化学脱脂分为碱性脱脂、酸性脱脂和低温多功能脱脂等类型。

（1）碱性脱脂　这种方法的实质是依靠皂化和乳化作用，前者可以除去动植物油，后者可以除去矿物油。碱性脱脂既便宜又易操作，目前工业生产上大量使用的脱脂方法是碱性脱脂。

（2）酸性脱脂　酸性脱脂通常是由无机酸或有机酸中加入适量的表面活性剂混合配制而成，这是一种脱脂-除锈一步法工艺。金属工件在这种脱脂液中，表面上的锈蚀氧化层溶于浸蚀液中，而油污则借助于表面活性剂的乳化作用被除去，这样可同时达到脱脂和去锈的目的。该法仅适用于有少量油污的金属工件，这种工艺比较简单，设备用量少，节约占地面积、水和原材料。

（3）乳化脱脂　以表面活性剂为主体，或在煤油、汽油等一些物质中添加一些表面活性剂和适量的水，便成了具有乳化性能的脱脂液。乳化脱脂液脱脂速度快，效果好，能除去大量油脂，特别是全损耗系统用油、黄油、防锈油、抛光膏等。

（4）低温多功能脱脂　传统的高温碱性脱脂工艺存在着温度高（70～95℃）、效率低、能耗大、碱雾污染环境等缺点。为解决以上问题，现已开发出多种不同类型的低温、低浓度、高效碱性脱脂剂。

2.2.8　常用碱性脱脂工艺有哪些？

常用碱性脱脂既适合于钢铁材料，又适合于大多数非铁金属，是应用最普遍的脱脂方法。常用碱性脱脂工艺如表 2-28 所示。

表 2-28　常用碱性脱脂工艺

基体及工艺号		钢铁				铜及其合金				锌及其合金		铝及其合金	镁及其合金
		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6[2]	工艺 7	工艺 8	工艺 9	工艺 10[3]	工艺 11	工艺 12
组分浓度/(g/L)	氢氧化钠（NaOH）	10～30	40～60	20～30	50	10～15		5～10	25		0～5	10	
	碳酸钠（Na_2CO_3）		60	10～20	4	20～30	20～40	10～20	23	5～10	0～20		25～30
	磷酸钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）		15～30			50～70	20～40			10～20	20～30		20～25
	硅酸钠（Na_2SiO_3）	30～50	3～5	30～50	40	10～15	3～5	20～30	40	5～10		40	
	表面活性剂			1～2				1～2					

（续）

基体及工艺号		钢铁				铜及其合金				锌及其合金		铝及其合金	镁及其合金
		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6②	工艺 7	工艺 8	工艺 9	工艺 10③	工艺 11	工艺 12
组分浓度/(g/L)	40% 线性烷基磺酸钠				1				2			5	
	三聚磷酸钠（$Na_5P_3O_{10}$）				5				10			40	
工艺条件	温度/℃	80	70 ~ 80	60		70 ~ 90	70 ~ 80	60		40 ~ 50	40 ~ 70		80 ~ 90
	电流密度/（A/dm^2）	10	2 ~ 5	10		3 ~ 8	2 ~ 5	5 ~ 10		5 ~ 7	5 ~ 10		1 ~ 5
	阴极脱脂时间/min	1		1 ~ 2		5 ~ 8	1 ~ 3	1		0.5	5 ~ 10		1 ~ 3
	阳极脱脂时间/min	0.2 ~ 0.5	5 ~ 10	①		0.3 ~ 0.5							

① 阴极脱脂和阳极脱脂交替。
② 铝、镁、锌合金也适用。
③ 铝合金也适用，溶液中应加适量缓蚀剂和较多的表面活性剂。

2.2.9　常用酸性脱脂工艺有哪些?

常用的酸性脱脂只适用于有少量油脂的金属工件，当工件表面油脂较多时，应先用棉纱浸汽油擦洗。常用酸性脱脂工艺如表 2-29 所示。

表 2-29　常用酸性脱脂工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 5	工艺 7
组分浓度/(g/L)	硫酸（ρ = 1.84g/mL）	256	80 ~ 135			35 ~ 45	100	300
	盐酸（ρ = 1.19g/mL）			185mL/L	800 ~ 900mL/L	950 ~ 960mL/L		
	重铬酸钾							15
	硫脲		1 ~ 2		10			
	烷基磺酸钠				48 ~ 49			
	OP-10 乳化剂	9.2		5 ~ 7.5		1 ~ 2	25	8
	平平加乳化剂		15 ~ 25mL/L					
	若丁	5						
	六亚甲基四胺			5		3 ~ 5		
	自来水							20mL/L
工艺条件	温度/℃	60 ~ 65	70 ~ 85	50 ~ 60	室温	80 ~ 95	室温	室温

注：工艺 6 为铜及铜合金脱脂工艺；工艺 3、4 为钢铁材料（氧化皮疏松）脱脂工艺；工艺 1、2、5 为钢铁材料脱脂工艺。

2.2.10　常用乳化脱脂溶液的组分是什么?

乳化脱脂有很好的可清洗性，脱脂能力强，速度快，特别适合于去除防锈油、全损耗系统用油、黄油、抛光膏等。常用乳化脱脂溶液的组分如表 2-30 所示。

表 2-30　常用乳化脱脂溶液的组分

工艺号	工艺 1	工艺 2	工艺号	工艺 1	工艺 2
煤油用量/mL	89.0		表面活性剂用量/g	10.0	14.0
粗汽油用量/mL		82.0	水用量/mL	100	100
三乙醇胺用量/g	3.2	4.3			

2.2.11　什么是电化学脱脂？

把即将进行脱脂的工件用工具悬挂在阴极或阳极上，并浸入脱脂溶液中，在电流的作用下除去表面油脂，这种脱脂的方法称为电化学脱脂或电解脱脂。电化学脱脂的溶液组成与化学脱脂的溶液类似，一般为碱性溶液，脱脂溶液的浓度可以更低些。电化学脱脂使用的是直流电源，阴极用镍板、镀镍铁板、不锈钢板等，它只起导电的作用，阳极不能使用铁板。

电化学脱脂的机理如下：当表面黏附油脂的金属工件浸入电解槽内时，碱性溶液与油脂之间的界面张力大大降低，油膜便产生裂纹。同时，由于通电使电极极化，电极与碱性溶液间的表面张力降低，溶液对金属表面的润湿性增加，碱性溶液便从油膜的裂纹处排挤油膜脱离金属表面。

2.2.12　电化学脱脂的特点和适用范围是什么？

电化学脱脂的特点是脱脂彻底，脱脂效率高，脱脂速度和效果比化学脱脂高数倍。电化学脱脂还能除去工件表面的浸蚀残渣等杂质。但是电化学脱脂中的阴极脱脂易渗氢，深孔内的油污去除不够彻底，并需有直流电源才能进行脱脂。这种方法适用于大部分工件的脱脂以及阳极去除浸蚀残渣。

电化学脱脂是工业生产常用的脱脂方法，包括阴极脱脂法、阳极脱脂法和阴-阳极联合脱脂法等，其特点及适用范围如表 2-31 所示。

表 2-31　电化学脱脂方法的特点及适用范围

脱脂方式	特　点	适 用 范 围
阴极脱脂	阴极上析出氢气的体积为阳极上析出氧气体积的两倍。所以阴极脱脂效率比阳极高，基体不受腐蚀，但容易渗氢。溶液中如含有金属杂质会在零件表面沉积，影响结合力	适用于非铁金属件如铝、锌、锡、铅、铜及其合金件的脱脂
阳极脱脂	基体金属无氢脆，能除去零件表面的浸渍残渣和某些金属薄膜如锌、锡、铅、铬等。但阳极脱脂效率比阴极低，且对非铁金属腐蚀大	硬质高碳钢、弹性材料零件如弹簧、弹性薄片等一般采用阳极脱脂。但铝、锌及其合金等化学性能较活泼的材料不适用
阴-阳极联合脱脂	交替进行阴极和阳极脱脂，发挥二者的优点，是最有效的电解脱脂方法。根据零件材料的性质，选择先阴极脱脂后转阳极短时间脱脂，或先阳极脱脂后转阴极短时间脱脂	用于无特殊要求的钢铁件脱脂

2.2.13　影响电化学脱脂效果的因素有哪些？

影响电化学脱脂效果的因素有电流密度、溶液成分和溶液温度等。

（1）电流密度　提高电流密度，可以相应提高脱脂速度和改善深孔脱脂质量。但

电流密度与脱脂速度不完全成正比。电流密度过高，槽电压增高，电能消耗太大，形成的大量碱雾不仅污染空气，而且还可能腐蚀工件（钢铁件阳极脱脂和铝及铝合金阴极脱脂，都可能产生腐蚀）。电流密度一般控制在 5～15A/dm^2。

（2）溶液成分　pH 值发生变化时发生水解，生成 NaOH 可维持溶液的碱度，添加浓度应低于化学脱脂液。NaOH 主要起导电作用，在工艺范围内，提高 NaOH 浓度，可以提高电流密度，加快脱脂速度。此外，NaOH 对钢铁表面有钝化作用，可以防止钢铁工件在阳极脱脂时遭受腐蚀。添加低泡表面活性乳化剂，以免产生的大量泡沫浮在溶液表面上，阻碍氢气和氧气的顺利溢出。

（3）溶液温度　溶液要求一定的温度是为了皂化作用和增加溶液的导电能力。提高温度可以降低溶液的电阻，从而提高电导率，降低槽电压。但温度过高会消耗了大量热能，造成空气污染，且也有可能腐蚀铝、锌等金属工件。合适的溶液温度通常为 60～80℃。

2.2.14　电化学脱脂的工艺有哪些？

电化学脱脂的工艺如表 2-32 所示。

表 2-32　电化学脱脂的工艺

工　艺　号		钢铁			铜及其合金			锌及其合金		铝及其合金
		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8	
组分浓度/(g/L)	氢氧化钠(NaOH)	10～30	40～60	20～30	10～15		5～10		0～5	10
	碳酸钠(Na_2CO_3)		60	10～20	20～30	20～40	10～20	5～10	0～20	
	磷酸钠($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)		15～20		50～70	20～40		10～20	20～30	
	硅酸钠(Na_2SiO_3)	30～50	3～5	30～50	10～15	3～5	20～30	5～10		40
	表面活性剂(40%烷基磺酸钠)			1～2			1～2			5
	三聚磷酸钠($Na_5P_3O_{10}$)									40
工艺条件	温度/℃	80	70～80	60	70～90	70～80	60	40～50	40～70	
	电流密度/(A/dm^2)	10	2～5	10	3～8	2～5	5～10	5～7	5～10	
	阴极脱脂时间/min	1		1～2	5～8	1～3	1	0.5	5～10	
	阳极脱脂时间/min	0.2～0.5	5～10		0.3～0.5					

注：工艺 1 阴极脱脂和阳极脱脂交替进行；工艺 5 铝、镁、锌也适用；工艺 8 铝合金也适用，溶液中应加入适量的缓蚀剂和较多的表面活性剂。

2.2.15　什么是滚筒脱脂？

滚筒脱脂是一种机械化的擦拭脱脂方法。其原理是将脱脂工件和木屑以及弱碱性溶液等一同放入滚筒内，通过旋转滚筒的作用，使工件和磨料相互磨削，达到脱脂目的。对于形状简单的工件，也可以不加木屑，直接加入脱脂溶液进行滚动脱脂。此方法适用于批量大、尺寸小而重量轻，用浸渍法脱脂易互相贴在一起或成团的工件脱脂。将这些工件放入滚筒内加上适当的磨料和脱脂液进行脱脂，效果好，成本低，操作方便。但对于易变形的薄片工件和有外螺纹的、精密度高的工件不适用。滚筒脱脂可以代替磨光、抛光去除氧化膜，降低劳动成本，提高劳动生产率。

2.2.16　滚筒脱脂前的滚光操作有何要求？

钢铁材料工件，一般应先用硫酸滚光 1 或 2 次后，再用碱液脱脂。在换碱液前，应

用自来水冲洗净硫酸。铜及铜合金的滚光也是在稀酸中进行。由于锌既能溶于酸又能溶于碱，因而锌及锌合金脱脂只宜采用较稀的酸和较弱的碱，没有生锈的钢铁工件，可直接采用碱液滚筒脱脂。

常用滚光溶液配方和工艺条件如表 2-33 所示。

表 2-33 常用滚光溶液配方和工艺条件 （单位：g/L）

溶液配方和工艺条件	钢铁		铜及铜合金		锌及锌合金	
	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次
硫酸（H_2SO_4）	15～25		5～10	2～5		0.5～1
氢氧化钠（NaOH）		20～30				
磷酸三钠（Na_3PO_4）					2～4	
氰化钠（NaCN）					0.1～0.2	
皂荚粉	3～8	3～8	2～3	2～3		2～5
时间/h	1～2	1～2	2～3	2～3	2～3	2～3

2.2.17 什么是常温脱脂？

常温脱脂是通过表面活性剂分子渗透到油膜与金属表面之间的界面上，取代油脂的位置，故又称为置换脱脂。这种置换过程使用温度不高，只需要较小的能量，节能效果显著。用于常温脱脂的表面活性剂，按其分子结构可分为 4 类：阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型，如表 2-34 所示。

表 2-34 常温脱脂用表面活性剂

类　　型	名　　称	类　　型	名　　称
阴离子型	羧酸盐 硫酸酯盐 磺酸盐 磷酸酯盐	阳离子型	仲铵盐 叔铵盐 季铵盐
非离子型	聚氯乙烯化合物 多元醇化合物	两性离子型	氨基酸化合物 甜菜碱化合物

2.2.18 常温脱脂有哪些注意事项？

常温脱脂时需要注意以下两点：

1）使用浓度不能太高。在常温脱脂剂中含有大量的无机碱、盐类物质，若含量过高，会使表面活性物质发生“盐析”反应，即在脱脂剂溶液表面浮出黏糊的物质，使脱脂效果变差。

2）温度不宜过高。因到了一定温度后，由于表面活性剂浊点的限制，会使表面活性分子析出，造成有效物含量下降，脱脂能力变弱。

2.2.19 什么是超声波脱脂？

超声波脱脂是将表面附着油污的工件放在脱脂溶液中进行化学脱脂、电化学脱脂或有机溶液脱脂的同时，施加一定频率的超声波振荡配合它们的作用来进行脱脂的过程。超声波脱脂不但能加快脱脂速度，而且能提高脱脂质量。超声波由超声波发生器产生，频率一般在 30kHz 左右，小型工件使用频率较高，大型工件使用频率较低。超声波脱脂

的基本原理是空化作用，是指当超声波作用于液体时，反复产生瞬间交替的负压力和正压力，在振荡产生负压力的半个周期内，液体中产生真空空穴，溶解于溶液中的气体进入空穴中形成微小气泡。接着在正压力的半个周期内，气泡被压缩而产生破裂，瞬间产生巨大压强，对溶液产生强烈的搅拌作用，使金属表面附着的油脂脱离金属表面，并且更容易去除工件表面深凹和孔隙处的油脂。虽然脱脂过程中的化学作用主要是依靠脱脂溶液本身的性质，但超声波的引入能大大加强这些化学作用，从而显著提高脱脂的效率和质量。

2.2.20　超声波脱脂有何特点？

超声波脱脂特点是对金属基体腐蚀较小，脱脂和净化效率较普通化学脱脂和电化学脱脂高，对尺寸较小、形状复杂且表面有深凹孔的工件特别有效。使用超声波可以降低脱脂溶液的温度和浓度，并能分多步达到脱脂效果。超声波是沿直线传播的，因此难以到达被遮挡的区域，所以应使工件在脱脂槽内适当进行旋转，以使其表面上各个区域都能得到超声波的辐射，从而获得最佳的脱脂效果。超声波强化脱脂对于多孔隙的铸件、形状复杂的小型工件、压铸件以及经过抛光附有抛光膏油脂的工件，脱脂效果都优于一般脱脂方法。

2.2.21　如何控制喷淋脱脂时的出泡量？

喷淋脱脂是将脱脂剂直接喷射到工件表面进行的脱脂方法。脱脂槽中适量的泡沫有助于悬浮油污，对脱脂起到间接的促进作用，但喷淋脱脂槽的泡沫过多，会溢出槽外，导致脱脂槽液流失，液面下降，而液面过低或泡沫过多，都会影响喷射泵正常运转，影响喷射压力和流量，严重的还会停止工作。控制泡沫量的方法有以下三种：

1）添加消泡剂。消泡剂在气泡液膜表面铺展时，会自动带走临近表面层的溶液，使液膜局部变薄，直至液膜破裂。常见消泡剂的类型及特点如表 2-35 所示。

表 2-35　常见消泡剂的类型及特点

类型	特　点
硅油类	消泡效果非常好,使用浓度极低,但价格贵,成本高,清洗不彻底,易影响涂膜的外观和附着力
醇类	高级醇比低级醇的消泡效果更好,不挥发,持久性好,但不溶于水,需要溶于较低级的醇后一起加入
磷酸酯类	消泡作用好,但易挥发,消泡效果不持久
聚醚类	有良好的消泡效果,并能抑制泡沫再度产生

2）选择喷淋专用脱脂剂，并对泡沫指标进行专项检查。

3）检查设备的压力和喷嘴位置、距离等是否合理。

2.3　浸蚀

2.3.1　什么是浸蚀？

浸蚀是将金属工件浸入到酸、酸性盐或缓蚀剂等溶液中，以除去金属表面的氧化膜、氧化皮和锈蚀产物的过程。根据浸蚀方法的不同，可分为化学浸蚀和电化学浸蚀。

依靠浸蚀液的化学作用将金属表面的锈蚀和氧化物除去的方法，称为化学浸蚀，也称酸洗。将被浸蚀工件浸入到浸蚀液中，并通以直流电的浸蚀方法，称为电化学浸蚀。

根据浸蚀的强度和用途又可分为强浸蚀、一般浸蚀、弱浸蚀和光亮浸蚀等。

（1）强浸蚀　强浸蚀采用的酸浓度比较高，它能溶去表面较厚的氧化皮和不良表面组织、碳层、硬化表层和疏松层等，达到粗化表面的目的。

（2）一般浸蚀　能除去金属工件表面的氧化皮和锈蚀产物。

（3）弱浸蚀　可溶解工件表面上的钝化薄膜，中和残碱，使表面活化，提高镀层与基体金属的结合强度。

（4）光亮浸蚀　能溶解金属工件上的薄层氧化膜，去除浸蚀残渣和挂灰，提高工件的光泽。光亮浸蚀和化学抛光没有严格的界限，仅在光亮程度上有所区别，化学抛光的要求更高一些，通常所用的化学抛光溶液都可用于光亮浸蚀。

2.3.2　常用的浸蚀剂有哪些？

常用的浸蚀剂有硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、铬酐以及它们的混合物等。

（1）硫酸　常温下，硫酸对金属氧化物的溶解能力较弱，即使提高硫酸溶液的浓度，也不能显著提高硫酸溶液的浸蚀能力，且其质量分数达到 60% 以上时，对氧化皮几乎不溶解。热硫酸溶液对钢铁的浸蚀能力较强，对氧化皮有较大的剥离作用，但温度过高时容易浸蚀钢铁基体，并引起氢脆。因此，对于钢铁件通常使用的最佳质量分数为 25%，一般加热到 50～60℃。

（2）盐酸　在常温下，盐酸对金属氧化物有很强的化学溶解作用，能有效地浸蚀多种金属，但对钢铁基体的溶解作用比较缓慢。因此，使用盐酸浸蚀钢铁工件不易发生过腐蚀和氢脆现象，浸蚀后的工件表面残渣也比较少，浸蚀质量较高。盐酸体积分数增加时去除锈蚀的能力也随之增加，但如果盐酸体积分数超过 20% 时，对基体的溶解度迅速增加，比对氧化物的溶解速度要大得多。通常使用盐酸的体积分数一般为 20%～60%。

（3）硝酸　硝酸是多种光亮浸蚀液的重要组成部分。低碳钢在硝酸溶液中被强烈溶解，浸蚀后的表面洁净而均匀。中、高碳钢和低合金钢在上述溶液中浸蚀后，表面残渣较多，需在碱液中进行阳极处理，才能获得均匀、洁净的表面。

（4）磷酸　常用作钢铁焊接件和组合件涂装前去除锈蚀。磷酸浸蚀溶液一般都需要加热，在 80℃ 时用于钢铁件除锈。磷酸与硝酸、硫酸、醋酸或铬酸混合，可用于钢铁、铝、铜等金属的光泽浸蚀。磷酸浸蚀液浸蚀后残留在工件表面的少量溶液，能转变为不溶性磷酸盐保护膜。

（5）氢氟酸　氢氟酸可用于铸件和不锈钢等特殊材料的浸蚀。质量分数为 10% 左右的氢氟酸对镁及镁合金的腐蚀比较缓慢，所以也可以用作镁合金的浸蚀。但氢氟酸有剧毒，且挥发性很强，使用时要严防氢氟酸和氟化氢气体与人体皮肤接触，通风要良好。

（6）铬酐　铬酐溶液具有很强的氧化能力和钝化能力，但对金属氧化物的溶解能力比较低。多用于消除浸蚀残渣和浸蚀后的钝化处理。铬酐有较大的毒性，能灼伤皮肤。

（7）混合物　硝酸和氢氟酸的混合液被用来去除不锈钢、铅、铁基和镍基及钛、锆以及某些钴基合金上的热处理氧化皮。但纯硝酸却能使不锈钢和耐热钢等钝化。通常

硝酸和硫酸的混合溶液用作铜和铜合金的光亮浸蚀。

2.3.3　什么是缓蚀剂？

在浸蚀液中加入缓蚀剂，可以防止基体金属过腐蚀，并可减少氢脆。其作用机理是：由于缓蚀剂能吸附在暴露的金属活性表面上，提高了析氢的过电位，从而减缓了金属的腐蚀。但缓蚀剂一般不能被金属的氧化物吸附，不影响氧化物的溶解。有些缓蚀剂（如苦丁等）在金属表面上吸附的比较牢固，清洗时不易洗净，则会影响镀层的结合力或抑制氧化和磷化等反应的进行，因此，浸蚀后的金属工件应认真清洗。

缓蚀剂的种类很多，一般都是具有不同结构的有机化合物。常用的缓蚀剂有磺化动物蛋白、皂角浸出液、苦丁、硫脲、硫胺、六次甲基四胺（常用于盐酸浸蚀液）及氯化亚锡等。目前从天然蛋白质、明胶、鱼粉、棉饼水解物制成的缓蚀剂，对碳钢在硫酸中的浸蚀具有良好的缓蚀作用。

2.3.4　什么是电化学浸蚀？

电化学浸蚀是将待处理的金属材料放置于浸蚀液中，以金属材料作为阳极或阴极，并通以直流电源，利用电解作用除去材料表面的氧化皮和其他腐蚀产物的过程。电化学浸蚀主要应用于钢铁材料，对非铁金属使用较少。电化学浸蚀的优点是浸蚀速度较快，浸蚀液消耗量少，而且使用寿命较长。但是电化学浸蚀需要消耗电能，对形状较复杂的工件，因浸蚀液的浓度低和分散能力不足，浸蚀效果相对较差。对于氧化层较厚且致密的工件，应先进行化学浸蚀，待氧化皮疏松后再进行电化学浸蚀。

2.3.5　电化学浸蚀有哪些种类？

电化学浸蚀可以分为阳极浸蚀和阴极浸蚀两种方法。阳极浸蚀是将金属工件在阳极上进行加工，并依靠金属的电化学溶解以及金属表面析出的氧气泡所产生的机械剥离作用，去除工件表面的氧化皮。阳极浸蚀的优点是不会发生渗氢现象使金属基体发生氢脆，但浸蚀速度较阴极浸蚀慢一些，有可能引起金属基体的过度腐蚀。对于形状复杂、尺寸较小并且精度要求较高的工件，不宜采用阳极浸蚀。阴极浸蚀是将金属工件在阴极上进行加工，并依靠电极上析出的大量氢气泡对附着在金属表面的氧化皮产生的机械剥离作用，以及原子态的氢将氧化皮中的金属离子还原为金属原子的还原作用，去除工件表面的氧化皮，阴极浸蚀中不存在电化学溶解。阴极浸蚀最大的优点是效率高，并且金属基体不会发生溶解，因此不改变工件尺寸。但可能会发生渗氢现象使金属基体发生氢脆，同时溶液中的一些金属杂质会附着在金属表面，对后续的化学镀等表面处理产生不利影响。

2.3.6　什么是阴极—阳极联合电化学浸蚀？

为了克服单一浸蚀方法的不足之处，常采用阴极-阳极联合电化学浸蚀法，即先进行较长时间阴极浸蚀后再进行短时间的阳极浸蚀。这样不仅利用了阴极浸蚀效率高的特点，而且不会因为金属基体发生溶解而改变工件尺寸和精度。而转为阳极浸蚀后，不但可以将阴极浸蚀过程中沉积在工件表面上的杂质除去，还可以消除阴极浸蚀过程中产生的渗氢现象，减轻氢脆。阳极浸蚀时间较短，可以避免工件的过度腐蚀，达到最佳处理效果。

2.3.7　钢铁工件的化学浸蚀工艺有哪些？

钢铁工件的化学浸蚀工艺如表 2-36 所示。

表 2-36　钢铁工件的化学浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)	80～150	10%(体积分数)		75%(质量分数)	230	
	HCl(ρ=1.19g/mL)			100		270	450
	HNO_3(ρ=1.40g/mL)						50
	HF(ρ=1.13g/mL)		10%(体积分数)	10～20	25%(质量分数)		
	$(NH_2)_2CS$	2～3					
	磺化煤焦油					10mL/L	10mL/L
	水		80%(体积分数)				
工艺条件	温度/℃	30～40	室温或加热	30～40	室温	50～60	30～50
	时间/min	至氧化皮除净				1	0.1

工艺号		工艺 7	工艺 8	工艺 9	工艺 10	工艺 11	工艺 12	工艺 13
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)		100～200	120～250	200mL/L		200～250	
	HCl(ρ=1.19g/mL)	150～360	100～200		480mL/L	150～200		浓
	六亚甲基四胺	6～10				1～3		
	硫脲						2～3	
	若丁		0～0.5	0.3～0.5				
工艺条件	温度/℃	室温	40～60	50～70	室温	30～40	30～50	15～30
	时间/min	1～5	5～20	≤60 至除净	10	至除净		

工艺号		工艺 14	工艺 15	工艺 16	工艺 17	工艺 18	工艺 19	工艺 20
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)		600～800	0.1		5%～10%(体积分数)	10%(体积分数)	
	HCl(ρ=1.19g/mL)		5～15		5%～15%(体积分数)			
	HNO_3(ρ=1.40g/mL)	800～1200	400～600					
	HF(ρ=1.13g/mL)						1～2	
	草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)			25～30				
	柠檬酸($H_6C_8O_7 \cdot H_2O$)							50～70
	质量分数 30% H_2O_2			40～50mL/L				
工艺条件	温度/℃	≤45	≤50	室温	室温	室温	室温	室温
	时间	3～10s	3～10s		0.5～2min	0.5～2min	0.5～1min	

注：工艺 1、2 为一般有氧化皮的钢铁铁酸洗工艺；工艺 3、4 为铸铁酸洗工艺，浸蚀前零件应喷砂或滚光，要求工艺 4 酸洗至粘的砂除净；工艺 5、6 为合金钢工艺；工艺 7 为表面光泽少锈并有氧化皮的碳钢及有氧化皮的弹簧或高强度拉力钢酸洗工艺；工艺 8 为有氧化皮的中高碳钢、低合金钢酸洗工艺；工艺 9 为有氧化皮的低碳钢酸洗工艺；工艺 10 为经热处理（淬火）后的厚氧化皮钢铁件酸洗工艺；工艺 11、12 为有黑皮的钢铁件酸洗工艺；工艺 13 为有黑皮的一般钢铁件或冲压件酸洗工艺；工艺 14～16 为光亮浸蚀酸洗工艺，可用于有氧化皮的低碳钢、厚氧化皮的零件、厚氧化皮的中高碳钢冷压加工件（其中工艺 15 为低、中高碳钢材料使用）；工艺 17 为各种钢铁件酸洗工艺；工艺 18 为含锰较高的弹簧钢酸洗工艺；工艺 19 为含硅量高的弹簧钢酸洗工艺；工艺 20 为含硫磷易切削钢酸洗工艺。工艺 17～20 为弱浸蚀。

2.3.8　钢铁工件的电化学浸蚀工艺有哪些?

钢铁工件的电化学浸蚀工艺如表 2-37 所示。

表 2-37　钢铁工件的电化学浸蚀工艺

浸蚀类型及工艺号		阳极电化学浸蚀					阴极电化学浸蚀	
		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7
组分浓度/(g/L)	硫酸(H_2SO_4)	200 ~ 250	150 ~ 250	10 ~ 20			40 ~ 50	100 ~ 150
	硫酸亚铁($FeSO_4 7H_2O$)			200 ~ 300				
	盐酸(HCl)					10	25 ~ 30	
	氯化亚铁($FeCl_2$)					150		
	氯化钠(NaCl)		30 ~ 50	50 ~ 60		50	20 ~ 22	
	三氯化铁($FeCl_3$)				75			
	氯化钙($CaCl_2$)				50			
工艺条件	温度/℃	20 ~ 60	20 ~ 30	20 ~ 60	25 ~ 35	20 ~ 50	60 ~ 70	40 ~ 50
	电流密度/(A/dm^2)	5 ~ 10	2 ~ 5	5 ~ 10	20 ~ 30	5 ~ 10	7 ~ 10	3 ~ 10
	电极材料	阴极为铁或铅						阳极用铅或铅锑合金(锑的质量分数为 6% ~ 10%)
	时间/min		10 ~ 20			10 ~ 15		10 ~ 15

2.3.9　钛、钨、铬等金属及其合金的电化学浸蚀工艺有哪些?

钛、钨、铬等金属及其合金的电化学浸蚀工艺如表 2-38 所示。

表 2-38　钛、钨、铬等金属及其合金的电化学浸蚀工艺

工艺号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8	工艺 9
组分浓度/(mL/L)	氢氟酸($\rho = 1.13g/mL$)	125	125	19(71%)	500 ~ 800					
	铬酐								225g/L	
	硫酸($\rho = 1.84g/mL$)									165
	KOH					300				
	冰醋酸($\rho = 1.05g/mL$)	875	875							
	乙酸酐		100							
	乙二醇			81						
	磷酸($\rho = 1.70g/mL$)						160g/L			
	磷酸三钠							160g/L		
工艺条件	温度/℃	>50	>50	55 ~ 60	20 ~ 27	48 ~ 60	40 ~ 50	40 ~ 55	室温	20 ~ 25
	时间/min				1 ~ 2	2 ~ 5	10	10	5 ~ 60s	
	阴极电流密度/(A/dm^2)				AC2 ~ 5	3 ~ 6	0.07	9	电压 6V	阳极阴极
	阴极材料				石墨	钢	铅	钢		
适用范围		纯钛镀铬			钨及其合金				铬活化	镍及合金

注：工艺 1、2 操作方法：先化学浸蚀 10 ~ 15min，再接上交流电，在 40V、$2A/dm^2$ 下持续 10min；工艺 2 为 6Al-4V 钛合金上镀镍铬；工艺 3 的阴极为碳棒或镍、钢、铅，先在 $5.4A/dm^2$ 以上的电流密度下处理至局部浸蚀停止（以气泡停止析出为准），再在 $5.4A/dm^2$ 下持续 15 ~ 30min，适用范围为钝钛、4Al-4Mn 钛合金上氰化预镀铜后镀铜、镉、银、镍；在用工艺 5 处理后，需在 $H_2SO_4 = 100g/L$ 的硫酸溶液中浸 10min；用工艺 9 时，先在 $2A/dm^2$ 下阳极浸蚀 10min，再在 $20A/dm^2$ 下钝化 2min，最后在 $20A/dm^2$ 下阴极活化 2 ~ 3s（该法结合力好）。

2.3.10　不锈钢和耐热钢的浸蚀工艺有哪些?

热处理后的不锈钢和耐热钢表面有一层致密难溶的氧化皮，氧化皮中含有氧化铬、氧化镍及氧化铁铬。为去除氧化皮并防止基体金属腐蚀，不锈钢及耐热钢的浸蚀，包括浸蚀前松动氧化皮处理，浸蚀处理及后续清除挂灰及浸蚀残渣等工序。不锈钢及耐热钢浸蚀工艺如表 2-39 所示。

表 2-39　不锈钢及耐热钢浸蚀工艺

浸蚀类型及工艺号		松动氧化皮				浸蚀						清除浸蚀残渣		
		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6	工艺7	工艺8	工艺9	工艺10	工艺11	工艺12	工艺13
组分浓度/(g/L)	氢氧化钠(NaOH)		600~800	600~800	80~100									500~600
	硝酸钠($NaNO_3$)			250~350										
	高锰酸钾($KMnO_4$)				20~50									30~40
	硫酸(H_2SO_4, $\rho=1.84g/cm^3$)						40~60	250~300		80~100			40~60	
	盐酸(HCl, $\rho=1.18g/cm^3$)					300~500	130~150	120~150			60			
	硝酸(HNO_3, $\rho=1.41g/cm^3$)	5%~10%(体积分数)							250~300	60~90	130~150	50~60		
	氢氟酸(HF,37%)								50~60	20~50	2~5			
	双氧水(H_2O_2,30%)											15~25mL/L		
	铬酐(CrO_3)												100~200	
	氯化钠(NaCl)												4~6	
	缓蚀剂					适量	适量			适量	适量			
工艺条件	阳极电流密度/(A/dm^2)		5~10											
	温度/℃	室温	140~150	100~120	80~105	室温	室温	50~60	室温	室温	室温	室温	室温	90~100
	时间/min	30~60	10~15	30~60	10~15	20~40	30~40	30~60	20~50	20~40		0.5~1	5~10	

注：工艺5、6，以盐酸为主要浸蚀剂，加入少量硫酸以提高其浸蚀能力，对基体腐蚀缓慢，常用于预浸蚀；工艺7比工艺6含硫酸量高，且加温，浸蚀效率高。工艺5、6、7适用于马氏体型不锈钢；工艺8为HNO_3-HF型，对氧化皮有很强的溶解能力，而对基体腐蚀小；工艺9，用于精密零件的浸蚀；工艺10为HNO_3-HF-HCl型，用于氧化皮较厚的不锈钢和耐热钢零件的浸蚀，光亮浸蚀，适当调整三酸的浓度可以得到一定的抛光效果；工艺8、9、10适用于奥氏体型不锈钢。

2.3.11　铜和铜合金工件的浸蚀工艺有哪些?

铜及铜合金工件的浸蚀工艺包括一般浸蚀、光亮浸蚀和弱浸蚀工序，其工艺分别如表 2-40 ~ 表 2-42 所示。

表 2-40　铜及铜合金工件一般浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ = 1.84g/mL)	150 ~ 250		50mL/L	100	200 ~ 300	
	HNO_3(ρ = 1.40g/mL)			200 ~ 250m/L			750
	硫酸铁				100		
	HF(ρ = 1.13g/mL)						1000
	氯化钠						20
	HCl(ρ = 1.19g/mL)		100 ~ 360	微量		100 ~ 120	
	水			余量			
工作条件	温度/℃	40 ~ 60	室温	20 ~ 30	40 ~ 50	80 ~ 100	室温
	时间/s			3 ~ 5			

注：工艺 1 ~ 3 为一般铜和铜合金零件酸洗工艺；工艺 4 为薄壁铜材酸洗工艺，工艺 5 为铍青铜酸洗工艺；工艺 6 为铜铸件酸洗工艺。

表 2-41　铜及铜合金工件光亮浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 7	工艺 8	工艺 9	工艺 10	工艺 11	工艺 12
组分浓度/(g/L)	硫酸(ρ = 1.84g/mL)	100(体积比)	900	50%(体积分数)	700 ~ 850	600 ~ 800	
	硝酸(ρ = 1.40g/mL)	100(体积比)		25% ~ 30%(体积分数)	100 ~ 150	300 ~ 400	10% ~ 15%(体积分数)
	磷酸(ρ = 1.70g/mL)						50% ~ 60%(体积分数)
	醋酸						25% ~ 40%(体积分数)
	氯化钠		0.5 ~ 1			3 ~ 5	
	硝酸钠		100				
	HCl(ρ = 1.19g/mL)	2(体积比)		0.3% ~ 0.5%(体积分数)	2 ~ 3		
	水	500m/L	余量				
工艺条件	温度/℃	室温	15 ~ 40	< 30	≤45	≤45	20 ~ 60
	时间/s		10 ~ 30	60 ~ 180			

注：工艺 7 ~ 9 为铜和一般铜合金零件光亮浸蚀工艺；工艺 10 为铜、黄铜光亮浸蚀工艺；工艺 11 为铜、黄铜、低锡青铜、磷青铜光亮浸蚀工艺；工艺 12 为铜、黄铜、铜-锌-镍合金光亮浸蚀工艺。

表 2-42　铜及铜合金工件弱浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 13	工艺 14	工艺 15	工艺 16	工艺 17	
						预浸	光亮
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ = 1.84g/mL)	10 ~ 20		100 或 30 ~ 50	10% ~ 15%(体积分数)	500	500
	HNO_3(ρ = 1.40g/mL)		1000			200 ~ 250	250 ~ 300
	铬酐	100 ~ 200					
	盐酸(ρ = 1.19g/mL)		4			微量	3 ~ 50
	水					余量	余量
	重铬酸钠				15 ~ 30		
	重铬酸钾			50(或 150)			
工艺条件	温度/℃	室温	室温	40 ~ 50	室温	20 ~ 30	低于 30
	时间/s					3 ~ 5	1 ~ 3

注：工艺 13 为铜、铍青铜浸蚀工艺；工艺 14 为锡青铜浸蚀工艺；工艺 15、16 为薄壁铜件、铜零件浸蚀工艺。

2.3.12　镁和镁合金工件化学浸蚀工艺有哪些?

镁和镁合金工件化学浸蚀工艺如表 2-43 所示。

表 2-43　镁和镁合金工件化学浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8	工艺 9	工艺 10	工艺 11	工艺 12
组分浓度/(g/L)	CrO_3	150～250		80～100			120	180	180	60			
	硝酸(ρ=1.40g/mL)		15～30mL/L				110mL/L			90mL/L			
	$NaNO_3$			5～8									
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$								40				
	KF								3.5				
	氢氟酸(ρ=1.13g/mL)					80～120mL/L					54mL/L	200mL/L	
	NH_4HF_2												50
	磷酸(ρ=1.70g/mL)												200mL/L
	NaOH				350～400								
工艺条件	温度/℃	室温	室温	40～50	70～80	室温	室温	16～93	16～38	室温	室温	室温	16～30
	时间/min	8～12	1～2	2～15	1～15	数秒	0.5～2	2～10	0.5～3	0.3～1	10	10	0.5～2

注：1. 工艺 1～9 为一般浸蚀；工艺 10～11 为弱浸蚀；工艺 12 为活化。

2. 工艺 1 为一般镁及镁合金浸蚀或去除氧化膜；工艺 2 为铸造毛坯浸蚀工艺，在工艺 2 溶液中浸蚀时，反应极为剧烈，必须严格控制溶液的浓度、温度和浸蚀时间，硝酸用量不得超过 30mL/L，否则容易引起零件尺寸超差和起火；工艺 3 用于消除变形镁合金表面润滑剂的燃烧残渣；工艺 4 去除旧氧化皮时，还需用质量分数为 5%～15% 的铬酐溶液中和；工艺 5 为含硅的镁合金浸蚀工艺；工艺 6 为含铝高的镁合金浸蚀工艺；工艺 7 为精密零件浸蚀工艺；工艺 8 为一般零件浸蚀工艺；工艺 9 为一般镁合金化学镀镍前的浸蚀；工艺 10 为镁及镁合金化学镀镍前弱浸蚀；工艺 11 为含铝高的镁合金化学镀镍前弱浸蚀；工艺 12 为镁的镁合金浸蚀后的活化。

3. 浸蚀后的零件，应迅速进行氧化处理或镀前浸金属处理，否则极易发生腐蚀。

4. 最好用镁合金或铝镁合金制造浸蚀用挂具、盛具，并用绝缘材料隔离挂具与零件以免产生电化学腐蚀。

2.3.13　铝及铝合金工件的化学浸蚀工艺有哪些?

铝及铝合金工件化学浸蚀工艺如表 2-44 所示。

表 2-44　铝及铝合金工件化学浸蚀工艺

浸蚀类型		酸　浸　蚀					碱浸蚀		弱浸蚀	
		一般浸蚀			光亮浸蚀					
		一般铝及铝合金	有氧化皮的锻铝	精度要求高的铝合金	大多数铝及合金	大多数铝合金碱蚀后光亮浸蚀	各种铝合金	各种铝合金阳极氧化前浸蚀	酸浸蚀后	碱浸蚀后
组分浓度/(g/L)	硫酸(ρ=1.84g/cm^3)		100	190		500				
	硝酸(ρ=1.40g/cm^3)	200~270			500~750	500				
	盐酸(ρ=1.19g/cm^3)								3%~5%(质量分数)	
	铬酐		35	65						
	氟化氢铵				50~120					
	氢氧化钠						60~80	40~50		3%~5%(质量分数)
	氟化钠							40~60		
工艺条件	温度/℃	室温	70~80	60~70	室温	室温	60~70	40~60	室温	室温
	时间/min	3~5	3~5	0.5~2	0.5~1	5~15s	15~30	30~120	0.5~1	30~60

2.3.14　锌及锌合金工件的浸蚀工艺有哪些?

锌及锌合金工件化学浸蚀工艺如表 2-45 所示。

表 2-45　锌及锌合金工件化学浸蚀工艺

浸蚀类型及工艺号		光 亮 浸 蚀					弱浸蚀	
		工艺 1	工艺 2	工艺 3②	工艺 4	工艺 5①	工艺 6	工艺 7
组分浓度/(g/L)	硫酸(H_2SO_4)	2~4						0.25%~1%(质量分数)
	硝酸(HNO_3)				10~20			
	铬酐(CrO_3)	100~150		240~600		200~300		
	盐酸(HCl)(ρ=1.19g/cm^3)			94mL/L				
	硫酸钠(Na_2SO_4)					15~30		
	氢氧化钠(NaOH)		100~200				5%~10%(质量分数)	
工艺条件	温度	室温	室温		室温			
	时间/min	0.5~1	0.1~1		<1			

① 为除去黄膜可在碳酸钠或 8g/L 硫酸溶液中浸渍。

② 零件浸渍 1min 并清洗，若表面有不鲜明的黄铜色泽，可在 10%~70%（质量分数）铬酐溶液中，于室温下浸渍 1min 去除。

2.3.15 锌、镉及其合金的浸蚀工艺有哪些？

锌、镉及其合金的浸蚀工艺如表 2-46 所示。

表 2-46 锌、镉及其合金的浸蚀工艺

工艺号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6	工艺7	工艺8	工艺9	工艺10
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)	50~100		2~4		2~4mL/L					0.25%~1%(体积分数)
	HNO_3(ρ=1.40g/mL)				10~20	60~100mL/L					
	CrO_3			100~150		200~250	240~600	200~300	250		
	HCl(ρ=1.19g/mL)						94mL/L		100mL/L		
	Ns_2SO_4							15~30			
	NaOH		50~100							5%~10%(质量分数)	
工艺条件	温度/℃	室温	60~70	室温	室温	室温	室温		室温		
	时间/min	<1	<1	0.5~1	<1	0.1~0.5			0.2~0.5		
	适用范围	锌、镉	锌	锌、镉	锌、镉	锌、镉	锌	锌	镉锌	锌	锌

注：1. 工艺 1、2 为一般浸蚀；工艺 3~8 为光亮浸蚀；工艺 9~10 为弱浸蚀。
2. 工艺 6 在零件浸蚀 1min 并清洗后，若表面有不鲜明的黄铜色泽，可在质量分数 10%~20% 的铬酐溶液中，于室温下浸渍 1min 去除，工艺 7 在浸蚀后出现黄膜，应于碳酸钠或 8g/L 硫酸溶液中去除。

2.3.16 铅、锡及其合金的浸蚀工艺有哪些？

铅、锡及其合金的浸蚀工艺如表 2-47 所示。

表 2-47 铅、锡及其合金的浸蚀工艺

工艺号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6	工艺7	工艺8	工艺9
组分浓度/(g/L)	HF(ρ=1.13g/mL)	250								
	冰醋酸		80							
	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)			50						
	HCL(ρ=1.19g/mL)				30		100~300			
	HNO_3(ρ=1.40g/mL)					50~100				
	NaOH							50~100		
	H_2O_2(质量分数为30%)	45	45							
	NaF 或 KF			23	23					
	HBF_4(质量分数为42%)								120~150	10%~25%(质量分数)
工艺条件	温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温	室温	60~70	室温	室温
	时间/min	数秒	<1	<1	<1	<1	1~3	0.5~1	10~15s	
	适用范围	铅	铅	铅	铅	铅	锡	铅、锡	铅纤焊件	铝及合金

2.3.17　钛、钨及其合金的浸蚀工艺有哪些？

钛、钨及其合金的浸蚀工艺如表 2-48 所示。

表 2-48　钛、钨及其合金的浸蚀工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7
组分浓度/(g/L)	氢氟酸(ρ=1.13g/mL)	1(体积比)	65	34	220	50～60	23.4	50～70
	硝酸(ρ=1.40g/mL)	2(体积比)					188	
	盐酸(ρ=1.19g/mL)					200～250		
	铬酐				135			
	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$		250	390				
	氟化钠					40～50		
工艺条件	温度/℃	室温	80～100	80～100	20～30	室温	室温	室温
	时间/min	至冒红烟	20	20	2～4	2～5		1～2
适用范围		纯钛 6Al-4V 4Al-4Mn 3Al-5Cr	纯钛 6Al-4V 4Al-4Mn	3Al-5Cr	纯钛	纯钛	钛及钛合金	钨及钨合金

注：工艺 1 作为工艺 2、3 的预浸蚀。

2.3.18　一步脱脂浸蚀工艺有哪些？

当工件表面油污不太严重时，为简化工序，减少设备，可采用乳化能力较强的乳化剂直接和浸蚀剂配合使用，把脱脂浸蚀工序合并在一起进行。钢铁工件脱脂-浸蚀一步法的工艺如表 2-49 所示。

表 2-49　钢铁工件脱脂-浸蚀一步法的工艺

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
组分浓度/(g/L)	盐酸(HCl,ρ=1.18g/cm^3)	300mL/L	950～960mL/L	185mL/L	
	硫酸(H_2SO_4,ρ=1.84g/cm^3)	100mL/L	35～45mL/L		250～300mL/L
	OP_{10}乳化剂①	20	1～2	5～7.5	9～10
	硫脲				5
	十二烷基苯磺酸钠	30	3～5	5	
工艺条件	温度/℃	10～40	80～95	50～60	60～65
	时间/min	5～10	除尽	除尽	除尽

① OP_{10}乳化剂也可用平平加代替。

2.3.19　为什么工件要进行钝化处理？钝化处理工艺有哪些？

经过脱脂浸蚀后的工件，表面活性较高，很容易生锈腐蚀。若浸蚀后不能立即进行化学镀或其下道工序时，应进行工序间缓蚀处理，即钝化处理，来达到防止生锈的目的。钢、铜及铜合金钝化处理工艺如表 2-50 所示。

表 2-50　钢、铜及铜合金钝化处理工艺条件

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
组分浓度/(g/L)	CrO_3	3～5		100～150	
	H_3PO_4(ρ=1.70g/mL)	3～5	15～30	30～50	
	$K_2Cr_2O_7$				50～100

（续）

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4
组分浓度/(g/L)	H_2SO_4(ρ=1.84g/mL)	20～30		8～12	
	NaCl			0.5～1.5	
工艺条件	温度/℃	80～100	80～100	室温	70～90
	时间/min	1～5	0.5～2	10～15s	2～5
适用范围		钢铁零件	钢铁零件	铜、黄铜	铜和铜合金

注：经工艺1、2处理后的钢铁零件，不进行水洗，直接用压缩空气吹干，然后烘干。但在电镀前需要进行弱浸蚀，以去除钝化膜。

2.4　不同基体金属的化学镀预处理

2.4.1　铝及铝合金在化学镀时预处理有何特点？

铝及铝合金在化学镀时预处理过程中，具有如下特点：

1）采用磷酸阳极极化法形成能提高镀层附着力具有特殊结构的人工氧化膜。

2）除去天然氧化膜，并采用浸锌法、盐酸浸蚀法等方法防止其在化学镀前再次形成。

3）配合适当的预处理，在特殊化学镀溶液中直接化学镀。

2.4.2　如何选择铝浸锌预处理工艺？

当铝及铝合金表面清理干净后，应根据基体材料和镀层的不同要求进行浸锌、浸合金或盐酸预浸蚀，以获得附着力良好的镀层。浸锌处理是应用最广泛的方法。在操作时，将金属工件浸入到锌酸盐溶液中，能清除掉表面的天然氧化膜，同时置换出一薄层致密而附着力良好的锌层。锌层的厚度和性质因浸渍条件而异，溶液温度过高，结晶粗大，厚度增加，但结合力恶化；溶液温度适当时，结晶细致，结合力良好。铝浸锌工艺条件如表2-51所示。

表2-51　铝浸锌工艺

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4
溶液组成	氢氧化钠(NaOH)/(g/L)	500	300	120	50
	氧化锌(ZnO)/(g/L)	100	75	20	5
	酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)/(g/L)	10	10	50	50
	三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/(g/L)	1	1	2	2
	硝酸钠($NaNO_3$)/(g/L)			1	1
	氟化钠(NaF)/(g/L)		1		
工艺条件	温度/℃	15～27	10～25	20～25	20～25
	时间/s	30～60	30～60	<30	<30

为了进一步提高基体与镀层的结合力，常采用两次浸锌。通常一次浸锌得到的锌层粗糙多孔，结合力不够好，所以在500mL/L硝酸中将其溶解，使铝表面呈现均匀细致的活化状态。水洗后再进行第二次浸锌，所得锌层比较平滑致密，两次浸锌可在同一化学镀溶液中进行，所得镀层呈米黄色为佳。

2.4.3　普通铝及铝合金浸重金属预处理工艺有哪些？

在潮湿腐蚀性环境中，浸锌法所得锌层与化学镀层形成腐蚀电池，锌为阳极而遭受横向腐蚀，从而导致化学镀层剥落。为克服这一缺点，可采用浸锌镍合金或镍、锡、铜重金属，工艺如表 2-52 所示。

表 2-52　铝及铝合金浸重金属工艺

重金属浸镀层		锡[①]	铁	镍	镍锌
组分浓度/(g/L)	锡酸钠($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)	65			
	氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)饱和溶液			970～980mL/L	
	碱式碳酸镍[$3Ni(OH)_2 \cdot 2NiCO_3 \cdot 4H_2O$]				至 pH3～3.5
	三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)		20		
	酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)	3			
	氢氧化钠(NaOH)	4			
	氢氟酸(HF,40%)				175～180mL/L
	氧化锌(ZnO)			40	60～70
	盐酸(HCl,37%)		16～17mL/L	20～22mL/L	4～5mL/L
工艺条件	温度/℃	15～25	90～95	室温	室温
	时间/min	0.5	0.5～1.0	0.5～1.0	0.5～1.5

① 浸锡后不清洗，在氰化物溶液里预镀铜锡合金。

2.4.4　铸铝浸重金属预处理工艺有哪些？

铸铝浸重金属预处理工艺条件如表 2-53 所示。

表 2-53　铸铝浸重金属工艺条件

重金属浸镀层		镍	镍	铜
组分浓度/(g/L)	氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	350～520	400～500	
	硼酸(H_3BO_3)	30～50	30～40	
	氢氟酸(HF,40%)	20～30mL/L	20～40mL/L	
	盐酸(HCl,37%)	5～10mL/L		
	氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)			12
	酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)			28
	氢氧化钠(NaOH)			5
工艺条件	温度	室温	室温	室温
	时间/min	10～15	0.5～1.5	20～30

2.4.5　铝及铝合金化学镀预处理有哪些注意事项？

铝及铝合金化学镀预处理时，注意事项如下：

1）酸液中腐蚀后的工件，不能在空气中停留过长时间，以减少氧化膜的生成。

2）工件在化学镀前的各道工序必须连贯，动作要迅速，清洗要干净。

3）硅铝合金铸造工件裂纹及松孔较多，孔内渗入的余酸、余碱溶液难以清洗干净。因此每步工序结束后必须用冷水、热水反复清洗。

2.4.6　锌合金压铸件化学镀预处理有哪些注意事项？

锌合金压铸件化学镀预处理时，注意事项如下：

1）脱脂时还应注意温度不宜过高，时间不宜过长。

2）由于其主要成分是两性金属，脱脂、酸洗、预镀及化学镀中都不宜用强酸、强碱性溶液，防止化学镀溶液渗入基体清洗不净而使镀层起泡脱落。

3）第一层镀层如果为铜层，其厚度至少要达到7μm以上，因为铜镀到锌合金表面上后会扩散到锌中，形成较脆的铜锌合金中间层，铜层越薄扩散越快。

2.4.7 锌压铸件在化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

锌压铸件化学镀预处理工艺流程如下：

1）机械抛光。

2）有机溶剂脱脂。

3）阳极电化学脱脂配方及工艺条件如表2-54所示。

表2-54　阳极电化学脱脂配方及工艺条件

配方及工艺条件	Na_2CO_3	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	阳极电流密度	温度	时间
数据	5～10g/L	20～30g/L	5～7A/dm^2	40～50℃	30s

4）采用质量分数为0.25%～1%的硫酸、盐酸或氢氟酸，或100g/L的盐酸与10g/L的氢氟酸的混合溶液浸蚀。

5）一般的锌压铸工件都先镀氰化铜，而后镀中性镍，铜层的最低厚度为7μm。其配方及工艺条件如表2-55所示。形状简单的锌合金压铸工件，也可以不预镀铜，而直接镀中性镍。其配方及工艺条件如表2-56所示。

表2-55　预镀氰化铜的配方及工艺条件

配方及工艺条件	CuCN	NaCN	酒石酸钾钠	Na_2CO_3	NaOH	阴极电流密度	温度	pH值	时间
数据	20～40g/L	8～16g/L	20～50g/L	20～40g/L	3～6g/L	1.5～6A/dm^2	50～55℃	11.5～12.5	1～3min

表2-56　镀中性镍的配方及工艺条件

配方及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	NaCl	H_3BO_3	柠檬酸钠	阴极电流密度	温度	pH值	阴极移动
数据	90～100g/L	10～15g/L	20～30g/L	110～130g/L	1～1.5A/dm^2	50～60℃	7.0～7.2	25次/min

2.4.8 镁合金化学镀预处理有哪些注意事项？

镁是一种很活泼的金属，在酸性介质中，特别是在含有氯离子的体系中会受到强烈的腐蚀。因此应对镁合金进行表面保护。另外，镁及镁合金的电位很负，在空气中很快氧化，特别是在空气潮湿的环境下，能剧烈反应，并迅速形成碱性氧化膜，因此为保证镀层与基体间有较高的结合力，必须对其表面进行特殊的预处理。通常采用的方法有浸锌法和化学镀镍法。浸锌法工艺比较复杂，但是结合力高，耐蚀性也好。化学镀镍法主要用于大型或深孔内腔需化学镀的镁合金工件。需要注意的是，必须使用不锈钢挂具，除接触点外都必须有良好的绝缘，而且保持接触点上没有镀层。

2.4.9 镁合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

镁合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）有机溶剂或乳化剂脱脂。

2）碱腐蚀，按铝及铝合金工件的碱腐蚀工艺规程进行。

3）浸酸。

4）活化。

5）镁浸锌配方及工艺条件如表 2-57 所示。

表 2-57　镁浸锌配方及工艺条件

配方及工艺条件	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	Na_2CO_3	NaF	温度	pH 值	时间
数据	30g/L	120g/L	50g/L	5g/L	80～85℃	10.2～10.4	3～10min

6）预镀铜配方及工艺条件如表 2-58 所示。

表 2-58　预镀铜配方及工艺条件

配方及工艺条件	CuCN	总 NaCN	游离 NaCN	酒石酸钾钠	阴极电流密度	温度	pH 值
数据	41g/L	52.5g/L	7.5g/L	45g/L	5～10A/dm^2 降至 1～2.5A/dm^2	54～60℃	9.6～10.4

2.4.10　钛及钛合金化学镀预处理采用怎样的工艺流程？

钛及钛合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）脱脂。

2）强浸蚀配方及工艺条件如表 2-59 所示。

表 2-59　强浸蚀蚀配方及工艺条件

配方及工艺条件	HF(40%)	HNO_3(65%)	温度	时间
数据	50～70mL/L	80～100mL/L	室温	5～10min

3）活化，在纯钛上直接化学镀的活化方法如表 2-60 所示，在钛及钛合金上直接化学镀的活化方法如表 2-61 所示。

表 2-60　在纯钛上直接化学镀的活化方法

配方及工艺条件	HCl(37%)	$TiCl_3$(15%～20%)	活化剂 A	温度	时间
数据	500mL/L	10～20mL/L	2g/L	室温	至表面出现灰黑色膜

注：活化剂 A 为哈尔滨工业大学研制的产品。

表 2-61　在钛及钛合金上直接化学镀的活化方法

配方及工艺条件	甲酰胺	HF(40%)	活化剂 B	温度	时间
数据	500～800mL/L	100～150mL/L	3g/L	室温	至表面形成灰黑色活化膜

注：活化剂 B 为哈尔滨工业大学研制的产品。

该方法镀后不需热处理，但需注意的是一定要等到表面出现灰黑色活化膜才可进行下一步化学镀。

2.4.11　钛及钛合金的化学浸蚀法采取怎样的工艺流程？

钛及钛合金化学浸蚀工艺流程如下：

1）脱脂。

2）化学浸蚀配方及工艺条件如表 2-62 所示。

表 2-62　钛及钛合金化学浸蚀配方及工艺条件

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5
组分浓度/(mL/L)	氢氟酸(HF,60%)	1份(体积)	25	48		
	氢氟酸(HF,40%)				220	50~60
	硝酸(HNO_3,68%)	3份(体积)				
	盐酸(HCl,37%)					200~250
	重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)		390g/L	250g/L		
	铬酐(CrO_3)				135g/L	
	氟化钠(NaF)					45~50g/L
工艺条件	温度/℃	室温	82~100	82~100	20~30	室温
	时间/min	至冒红烟	20	20	2~4	2~5
适用性		纯Ti、6Al-4V、4Al-4Mn、3Al-5Cr	3Al-5Cr	纯Ti、6Al-4V、4Al-4Mn、	纯Ti	纯Ti 6Al-4V

3）预镀一层厚度1μm以上的镍。

4）为提高结合力，预镀镍后应进行热处理，具体温度、时间由基材和镀层种类确定。热处理也可在全部化学镀结束后进行。

2.4.12　钛及钛合金的电化学浸蚀法采取怎样的工艺流程？

钛及钛合金电化学浸蚀法工艺流程如下：

1）脱脂。

2）电化学浸蚀配方及工艺条件如表2-63所示。

表 2-63　钛及钛合金电化学浸蚀配方工艺条件

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3
组分浓度/(mL/L)	冰乙酸(CH_3COOH)	875	875	
	氢氟酸(HF,48%)	125	(HF60%)125	(HF71%)19份(体积)
	乙酸酐[$(CH_3CO)_2O$]		100	
	乙二醇[$(CH_2OH)_2$]			81份(体积)
工艺条件	温度/℃	>50		55~60
操作方法		先化学浸蚀10~15min,再接上交流电、在40V、2A/dm^2下持续10min		阴极为碳棒、镍或铜。先在5.4A/dm^2以上的电流密度下处理至局部浸蚀停止(以气泡停止析出为准),再在5.4A/dm^2下持续15~30min
适用性		纯Ti上镀Cr	6Al-4V钛合金上镀Ni、Cr	纯Ti、4Al-4Mn钛合金上氰化预镀Cu后镀Cu、Cd、Ag、Ni

通过此方法得到的镀层结合力比化学浸蚀得到的高。为进一步提高结合力，也可进行热处理。

2.4.13　什么是钛及钛合金镀前的喷砂浆处理法？

钛及钛合金镀前喷砂浆处理法的内容如下：

1）脱脂。

2）喷砂浆，喷射砂浆使基体的表面得到处理，向表面喷射湿磨砂浆，砂浆粒度小于150μm，喷细砂的时间要长，但不要使工件粗糙或引起尺寸变化。要用质量高的砂粒，以免杂质进入，引起镀层质量不良。

3）先预镀一层1μm以上的镍，然后再镀所需要的金属镀层。

2.4.14　弹簧钢的化学镀预处理有哪些注意事项？

弹簧钢对氢脆比较敏感，为防止高强钢和弹簧钢在化学镀过程中产生氢脆，在化学镀前应在比其回火温度低10～25℃的条件下保温3h以上，以消除内应力。当回火温度不能确定时，可在180～200℃下保温3h以上。经过脱脂和强浸蚀后要进行弱浸蚀，使表面处于活化状态。一般要在室温下50～100mL/L的硫酸溶液中浸泡0.5～2min。如果下一步要进行氰化物化学镀，还需在化学镀前将工件浸入到碳酸钠溶液（30～80g/L）中，在室温下浸泡10～20s进行中和处理。另外，由于钢铁的电位比较负，在进入酸性镀液中进行化学镀镀之前，可先预镀一层金属，如化学镀氰化铜或化学镀镍等。

2.4.15　不锈钢活化工艺有哪些类型？

不锈钢常用的活化工艺有浸渍活化、阴极活化、预镀活化。

1）浸渍活化：质量分数为98%的硫酸，200～500mL/L；65～80℃；析出气体后，再持续1min以上。

2）阴极活化：质量分数为37%的盐酸，50～500mL/L；室温；阴极电流密度2A/dm^2；1～5min。

3）预镀活化：$NiCl_2 \cdot 6H_2O$，240g/L；质量分数为37%的盐酸，130mL/L；阴极电流密度5～10A/dm^2；2～4min；阳极，镍板（硫的质量分数不得超过0.01%）。

2.4.16　不锈钢工件采用怎样的预处理工艺流程？

不锈钢工件预处理工艺流程如下：

1）化学脱脂。按钢铁工件的化学脱脂规程进行。

2）浸酸。若工件上无氧化皮，可不进行浸酸处理。

3）喷砂。有精度要求的表面不进行喷砂。喷砂时不要使工件变粗糙或引起尺寸变化。

4）阳极电化学脱脂。

5）活化。

6）如需进行镀铬时，应先进行阴极电化学脱脂，再在镀铬溶液中以10A/dm^2的电流密度进行阳极处理。如需进行镀镍时，采用标准镀镍溶液可以在活化的不锈钢工件上直接镀镍，镀镍溶液的pH值为2～4。如需镀光亮铜和锡时，应先进行氰化镀铜。

2.4.17　钢铁工件化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

钢铁工件化学镀预处理工艺流程如下：

1）表面清理根据实际需要选择喷砂、滚光、刷光、磨光、抛光等工艺。

2）脱脂根据实际需要选择有机溶剂脱脂、滚筒脱脂、擦拭脱脂、化学脱脂、电化学脱脂等。应注意的是有氢脆危险的工件不得进行阴极电解脱脂。

3）浸蚀根据工件表面氧化皮及锈蚀严重的程度、基材的类型等选择合适的浸蚀方法。对于有氢脆危险的工件不宜采用酸浸蚀的方法。

4）阳极电化学脱脂去除浸蚀后残留的挂灰。

5）弱浸蚀于室温下在50～100mL/L的硫酸或盐酸溶液中浸泡0.5～2min。

2.4.18　铜及铜合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

铜及铜合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）表面清理根据实际需要选择喷砂、滚光、刷光、磨光、抛光等工艺。

2）脱脂根据实际需要选择有机溶剂脱脂、滚筒脱脂、擦拭脱脂、化学脱脂、电化学脱脂等。

3）浸蚀根据工件表面氧化皮及锈蚀严重的程度、基材的类型等选择合适的浸蚀方法。

4）弱浸蚀除铅黄铜外，所有的铜及铜合金工件均可在质量分数为5%～10%的硫酸或质量分数为10%～20%的盐酸中于室温下进行弱浸蚀。铅黄铜则应在质量分数为2%～5%的氟硼酸或质量分数为10%～20%的硝酸溶液中于室温下进行弱浸蚀。

2.4.19　镍的不同表面状态应分别用什么方法预处理？

镍上化学镀通常是指镍镀层上化学镀，镀层的表面状态有如下三种情况：

（1）一直浸在化学镀溶液或清水中刚镀完不久的镍层　其表面状态良好，可直接化学镀。镀光亮镍时，应于室温下在50～150mL/L硫酸或100～500mL/L的盐酸溶液中，弱浸蚀0.5～1min后直接进行化学镀。

（2）刚镀完但已干燥了的镍层　若有油脂需进行脱脂，然后在50～150mL/L硫酸或100～500mL/L的盐酸溶液中进行弱浸蚀后再进行化学镀。镀光亮镍时应选用较高含量的酸溶液。

（3）经抛光或机加工后的镍层　应进行良好的脱脂，预镀镍后进行化学镀。也可采用在100g/L氨基磺酸的溶液中，室温下采用10A/dm^2的电流密度，阳极活化3min后进行化学镀，该方法也适用于在碱液中进行过阳极处理或电解退铬后的镍层和机加工的镍基合金工件。

2.4.20　镍及镍合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

镍及镍合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）脱脂。

2）活化。镍及镍合金活化工艺如表2-64所示。

表2-64　镍及镍合金活化工艺

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3	工艺4	工艺5	工艺6	工艺7	工艺8
组分浓度/（mL/L）	硫酸（H_2SO_4，98%）	660	165			50～150	150		
	盐酸（HCl，37%）				30	或100～500			150～170

（续）

工　艺　号		工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7	工艺 8
组分浓度/(mL/L)	氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)			45g/L	240g/L				
	磷酸(H_3PO_4,85%)						630		
	硫酸镍($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)			360g/L					
	硼酸(H_3BO_3)			40g/L					
	氨磺酸(NH_2SO_3H)							100g/L	
	三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)								250 ~ 300g/L
工艺条件	温度/℃	<30	20 ~25	室温	20 ~25	室温	45 ~55	室温	室温
	阳极电流密度/(A/dm²)	10		2			15 ~20	10	
	时间/min	1		10		0.2 ~ 1.0		3	
	去镍量/μm	0	~1.3	~4	~1.3	~1.3	~1.3		1.5 ~2.0

注：镀镍工件可选用工艺 1 ~7 进行活化；镍合金可选用工艺 2、3、4、8 进行活化。

3）预镀镍。镍及镍合金经活化后，通常需要进行预镀镍，其配方及工艺条件如表 2-65 所示。

表 2-65　镍及镍合金预镀镍配方及工艺条件

配方及工艺条件	HCl(37%)	氯化镍	温度	电流密度	时间
数据	150 ~300g/L	200 ~250g/L	室温	5 ~8A/dm²	4 ~6min

2.4.21　高碳钢和低合金钢化学镀时采用怎样的预处理工艺流程?

高碳钢和低合金钢化学镀预处理工艺流程如下：

1）机械清理。

2）电化学脱脂。

3）在质量分数为 1% ~10% 的盐酸中浸蚀。

4）在室温下浸在 20 ~25g/L 的氰化钠溶液中。

5）阳极刻蚀配方及工艺条件如表 2-66 所示。

表 2-66　高碳钢和低合金钢阳极刻蚀配方及工艺条件

配方及工艺条件	硫酸	温度	电流密度	时间
数据	250 ~1000g/L	≤30℃	1.5 ~2A/dm²	1min

2.4.22　铬上镀铬采用怎样的预处理工艺流程?

铬上镀铬预处理工艺流程如下：

（1）表面清理　用磨光、抛光、喷砂等方法清理表面的残渣、氧化皮等污物。

（2）脱脂　不宜用电解脱脂，因为在阳极脱脂时，铬会被溶解，而在阴极脱脂时，脱脂溶液中的某些污物或金属杂质会沉积到工件表面上。

（3）弱浸蚀　室温下在 225g/L 铬酐或镀铬溶液中，在 6V 的电压下进行阳极浸蚀，待表面均匀地析出气泡时停止，时间一般为 5 ~60s。还可以在质量分数为 10% 的硫酸、质量分数为 2% 的甘油和质量分数为 3% 的过氧化氢的溶液中，于室温下浸泡 0.5 ~1min。

2.4.23　粉末冶金工件采用怎样的预处理工艺流程？

粉末冶金工件预处理工艺流程如下：

（1）烘烤脱脂　将工件在200～300℃的烘箱中进行加热，使孔隙中的油充分挥发，待工件不冒烟时停止，时间为1～2h。

（2）封孔　在熔融的硬脂酸锌（135～180℃）中浸渍15～20min。

（3）表面清理　用吹砂、滚光、打磨等方法除去工件表面上的毛刺、硬脂酸锌层、油污或锈蚀等物质。

（4）脱脂　采用溶剂脱脂或热脱脂，去除表面残留油污。

（5）弱浸蚀　在50～100mL/L的盐酸或硫酸溶液中，于室温下浸泡0.5～1min。

2.4.24　钨及钨合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程？

钨及钨合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）表面清理。

2）活化工艺如表2-67所示。

表2-67　钨及钨合金活化工艺

工　艺　号		工艺1	工艺2	工艺3[①]
组分浓度/(mL/L)	氢氟酸(HF,40%)	500～800	50～70	
	氢氧化钾(KOH)			300g/L
工艺条件	温度/℃	20～27	室温	48～60
	阳极电流密度/(A/dm^2)	2～5(交流)		10～30
	时间/min	1～2	1～2	2～5

① 处理后还需在100g/L硫酸溶液中，于20～35℃下浸1min。

3）预镀铬工艺条件如表2-68所示。

表2-68　钨及钨合金预镀铬工艺条件

工艺条件	温　　度	电流密度	时　　间
数据	60～72℃	15～25A/dm^2	1～3min

4）活化。室温下在200g/L的盐酸中浸2～5s。

5）预镀镍配方及工艺条件如表2-69所示。

表2-69　钨及钨合金预镀镍配方及工艺条件

配方及工艺条件	氯化镍	盐酸	温度	电流密度	时间
数据	240g/L	100mL/L	20～30℃	8A/dm^2	2min

2.4.25　钼及钼合金化学时采用怎样的预处理工艺流程？

钼及钼合金化学镀预处理工艺流程如下：

1）吹砂。用吹砂法清除工件表面的污物。

2）脱脂。

3）预镀铬工艺条件如表2-70所示。

4）预镀镍配方及工艺条件如表2-71所示。

表 2-70　钼及钼合金预镀铬工艺条件

工艺条件	温度	电流密度	时　间
数据	50～55℃	15～25A/dm^2	随后镀镍:1～5min;不镀镍:40～60min

表 2-71　钼及钼合金预镀镍配方及工艺条件

配方及工艺条件	氯化镍	盐酸	温度	电流密度	时间
数据	240g/L	100mL/L	20～30℃	8A/dm^2	2min

2.4.26　铅及铅合金化学镀预处理有何特点?

铅及铅合金化学镀预处理的特点如下:

1）必须采取在酸洗溶液中加入氟化物等措施除去铅在各种化学处理溶液中所形成的不溶于水的铅化合物。

2）铸件毛坯应做彻底的预先清理，以除去毛刺、熔合线、氧化皮、铸造残渣等。

3）为防工件过热，镀后抛光应在低速、低压下进行。

4）为防止镀层与铅相互扩散而合金化，预镀层应有足够的厚度（通常为 2.5μm 以上的铜或镍层)，基材受随后化学镀溶液的浸蚀。

2.4.27　铅及铅合金化学镀时采用怎样的预处理工艺流程?

铅及铅合金化学镀预处理工艺流程如下:

1）脱脂。电解脱脂配方及工艺条件如表 2-72 所示。

表 2-72　铅及铅合金电解脱脂配方及工艺条件

配方及工艺条件	磷酸钠	温度	电流密度	时　间
数据	60～90g/L	40℃	3A/dm^2	先阴极 3min,后阳极 10s

2）浸蚀。可采用质量分数为 42% 的氟硼酸，按 120～250mL/L 的比例配成溶液于室温下浸蚀 10～15s。

3）预镀。预镀工艺随预镀层不同而异，其工艺条件如表 2-73 所示，但是镀铁时不需要预镀。

表 2-73　铅及铅合金预镀工艺条件

预　镀　层	铜		镍	
溶液组分	氰化亚铜($CuCN$)	22.5g/L	硫酸镍($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	120g/L
	氰化钠$_{总量}$($NaCN$)	34g/L	氯化铵(NH_4Cl)	15g/L
	氰化钠$_{游离}$($NaCN$)	7.5g/L	硼酸(H_3BO_3)	15g/L
	碳酸钠(Na_2CO_3)	15g/L		
pH 值	11～12		5.2～5.4	
温度/℃	40～50		20～30	
电流密度/(A/dm^2)	1～2(初始低)		0.5～2	

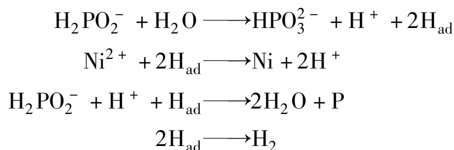
第 3 章　化 学 镀 镍

3.1　化学镀镍机理的几种假说

3.1.1　以次磷酸为还原剂的镍磷共沉积机理是什么？

以次磷酸为还原剂时，镍磷共沉积机理有以下几种：

（1）原子氢析出机理　原子氢析出机理是 1946 年由 Brenner 和 Riddel 提出，他们认为还原镍的物质实际上就是原子氢，其反应过程如下：



$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + H^+ + 2H_{ad}$$
$$Ni^{2+} + 2H_{ad} \longrightarrow Ni + 2H^+$$
$$H_2PO_2^- + H^+ + H_{ad} \longrightarrow 2H_2O + P$$
$$2H_{ad} \longrightarrow H_2$$

注：下标 ad 表示吸附。

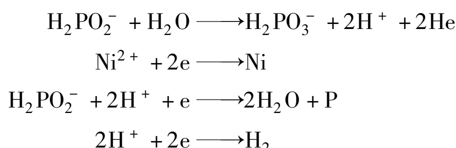
第一个式子表示水和次磷酸根反应产生了吸附在催化表面上的原子氢。

第二个式子表示吸附氢在催化表面上还原镍的过程。

第三个式子则表示吸附氢在催化表面上还原磷的过程。

第四个式子被认为是在还原镍-磷的同时原子态的氢结合成氢气而析出的过程。

（2）电子还原机理　在原子氢析出机理提出后不长时间，1959 年 W. Machu 提出了电子还原机理，其反应过程如下：

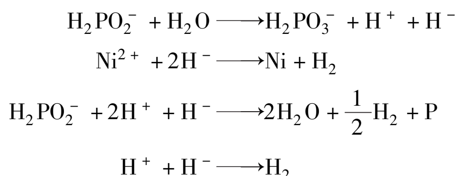


$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2He$$
$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$$
$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e \longrightarrow 2H_2O + P$$
$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

上式可以解释为：在酸性溶液中次磷酸根与水反应产生电子，产生的电子再使 Ni^{2+} 还原成金属 Ni。在此过程中电子也同时使少许的 P 离子得到还原。

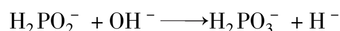
（3）正负氢离子机理　此理论是由 Hersch 提出，在 1964 年被 Lukes 所改进。根据 Lukes 的理论，作为 H^- 的氢最初是在次磷酸根离子内与 P 相连的，即碱性溶液中的第一个式子，此式同时也解释了 P 的共沉积，具体内容如下：

在酸性溶液中：

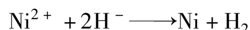


$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + H^+ + H^-$$
$$Ni^{2+} + 2H^- \longrightarrow Ni + H_2$$
$$H_2PO_2^- + 2H^+ + H^- \longrightarrow 2H_2O + \frac{1}{2}H_2 + P$$
$$H^+ + H^- \longrightarrow H_2$$

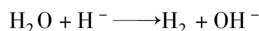
在碱性溶液中：



$$H_2PO_2^- + OH^- \longrightarrow H_2PO_3^- + H^-$$

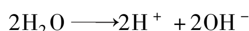


$$Ni^{2+} + 2H^- \longrightarrow Ni + H_2$$

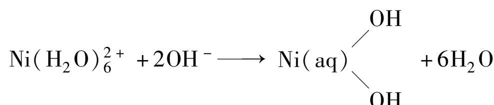


$$H_2O + H^- \longrightarrow H_2 + OH^-$$

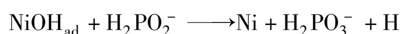
（4）Cavallocei-Salvage 机理　该机理于 1968 年 Cavallocei 和 Salvage 提出，后为 Pandin 和 Hinfermana 所支持，其反应具体如下：



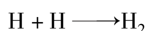
$$2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$$



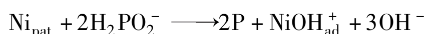
$$Ni(H_2O)_6^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ni(aq)\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 6H_2O$$



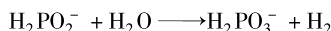
$$NiOH_{ad} + H_2PO_2^- \longrightarrow Ni + H_2PO_3^- + H$$



$$H + H \longrightarrow H_2$$



$$Ni_{pat} + 2H_2PO_2^- \longrightarrow 2P + NiOH_{ad}^+ + 3OH^-$$



$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + H_2$$

注：下标 ad 表示吸附，pat 表示催化镍表面。

现在众多的研究证明了 H_2 与 Ni 的摩尔比不会超过 1，磷的沉积量随沉积条件不同而不同，变化范围为 1%～15%（质量分数）。次磷酸的结构式如图 3-1 所示。有人采用了重氢（D）来制备 $D_2PO_2^-$ 以及 D_2O，发现由 $D_2PO_2^-$ 与水分子作用放出电子来还原镍的时候，副反应放出的氢气中同位素的组成有着显著的不同：由 P-H 结合来的次磷酸作为还原剂，其中重氢的比例占 50%，以 $D_2PO_2^-$ 为还原剂时重氢的比例占 92%，这一实验结果用机理 1 和机理 2 无法说明。假若反应按机理 3 与机理 4 进行的话，由于一个次磷酸根离子被氧化后仅能放出一个电子，因而次磷酸还原镍的效率最大也不会超过 50%，然而这与化学镀 Pd-P 合金的情况不符，因为采用乙二胺作为络合剂的化学镀 Pd-P 合金的效率可达 60%～80%。

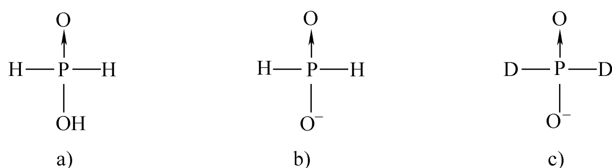
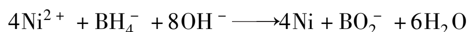


图 3-1　次磷酸的结构式

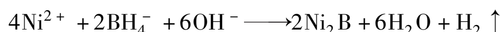
a）次磷酸结构式　b）次磷酸根结构式　c）次磷酸根结构式（与 P 结合的 H 被 D 取代）

3.1.2　以硼氢化钠和二甲氨基硼烷为还原剂的镍磷共沉积机理是什么？

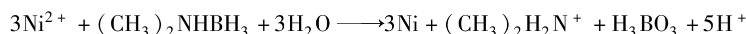
G. O. Manor 在 1971 年发表他所提出的以硼氢化钠和二甲氨基硼烷为还原剂的镍磷共沉积机理，具体内容如下：



$$4Ni^{2+} + BH_4^- + 8OH^- \longrightarrow 4Ni + BO_2^- + 6H_2O$$



$$4Ni^{2+} + 2BH_4^- + 6OH^- \longrightarrow 2Ni_2B + 6H_2O + H_2\uparrow$$



$$3Ni^{2+} + (CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O \longrightarrow 3Ni + (CH_3)_2H_2N^+ + H_3BO_3 + 5H^+$$

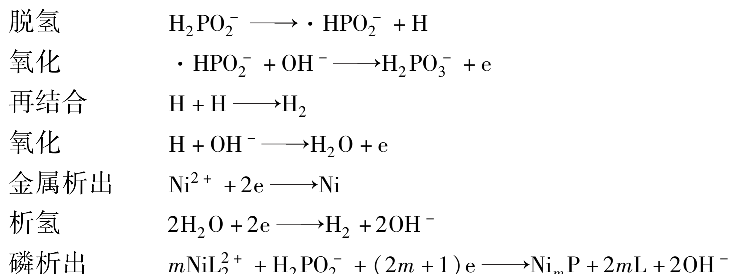




$$4Ni^{2+} + 2(CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O \longrightarrow Ni_2B + 2Ni + 2(CH_3)_2H_2N^+ + H_3BO_3 + 6H^+ + 1/2H_2\uparrow$$

3.1.3　统一机理的内容是什么？

在进行了氢的同位素跟踪试验之后，1981 年 Vam dem Meerak-ker 认为无论是采用次磷酸、硼氢化钠还是二甲氨基硼烷作为还原剂，其还原剂的第一步反应均为脱氢反应，对于以次磷酸为还原剂的还原过程，他提出了如下的机理：



脱氢　　$H_2PO_2^- \longrightarrow \cdot HPO_2^- + H$

氧化　　$\cdot HPO_2^- + OH^- \longrightarrow H_2PO_3^- + e$

再结合　　$H + H \longrightarrow H_2$

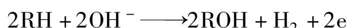
氧化　　$H + OH^- \longrightarrow H_2O + e$

金属析出　　$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$

析氢　　$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

磷析出　　$m NiL_2^{2+} + H_2PO_2^- + (2m+1)e \longrightarrow Ni_mP + 2mL + 2OH^-$

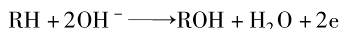
式中，L 表示络合物。其中第 3、4 个式子与第 5、6 个式子为两对竞争反应，由参加反应的金属与还原剂特性决定。对于次磷酸还原镍和甲醛还原铜的过程，第 4 个反应式是主反应，全部阳极反应可统一写为



$$2RH + 2OH^- \longrightarrow 2ROH + H_2 + 2e$$

则可知次磷酸对镍还原效率为 50%；相反，当第 5 个反应式为主反应时次磷酸钠的还原效率最大为 100%。

其中总的阳极反应可写为



$$RH + 2OH^- \longrightarrow ROH + H_2O + 2e$$

Van den Meerakker 机理的第一步是还原剂脱氢。这个氢可以被氧化放出电子以还原金属离子，也以相互复合而析出，因而解释了早期理论所不能解决的问题。由于这一机理解释了所有还原剂的氧化过程，因而称之为统一机理。

3.2　化学镀镍反应的特点

3.2.1　化学镀镍反应的最大特点是什么？

化学镀反应的最大特点就是在同一表面上进行着两个过程。这两个过程为：还原剂的氧化和镍离子的还原，在镍离子的还原过程中同时伴有磷的析出、氢气的析出。这两个过程的共存带来了热力学上的不稳定因素。为了防止金属的立即析出，需要在镀液中添加适当的稳定剂，让稳定剂优先吸附在杂质微粒上，防止槽液的自然分解。为了防止氢气析出造成氢脆或孔隙，需要加入表面活性剂以促进吸附氢复合成氢气而析出。在热力学上，化学镀或者置换镀是否可以进行，可以通过标准电极电位来判断。

3.2.2　化学镀镍反应进行的必要条件是什么？

化学镀反应进行的必要条件是镀液中还原剂的氧化还原电位要比氧化剂的氧化还原电位低，要保证还原剂有将镍离子还原成金属镍的能力。在水溶液体系中，当氢离子参加反应时，反应物质的氧化还原电位大都要受溶液的 pH 值的影响，而了解还原剂对镍

离子以及第三种金属离子与镍离子发生共沉积的可能性的最好途径是考察氧化剂与还原剂的电位-pH 图。电位-pH 图是通过热力学数据的计算得出的，它反映了图中各组分生成的条件及组分稳定存在的范围。

3.3　化学镀镍基合金反应的热力学可能性

3.3.1　镍离子还原反应的电位-pH 曲线是什么？

如图 3-2 直线 a 所示，镍离子还原反应的电位-pH 曲线为一条平行于横坐标的直线，在该线对应的 pH 值范围内，镍离子还原成金属镍的氧化还原电位与 pH 无关。在直线 a 上下之间所对应的反应为



$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$$

由 Nerst 方程有：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}}$$

在标准状态下：

$$a_{Ni} = a_{Ni^{2+}} = 1$$

因此在标态下，直线 a 的方程式为

$$\varphi = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25V$$

直线 a 的上方为 Ni^{2+} 稳定区，下方为 Ni 的稳定区。由于 Ni^{2+} 在一定 pH 值下将生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀，因此直线 a 在某一 pH 值下终止。

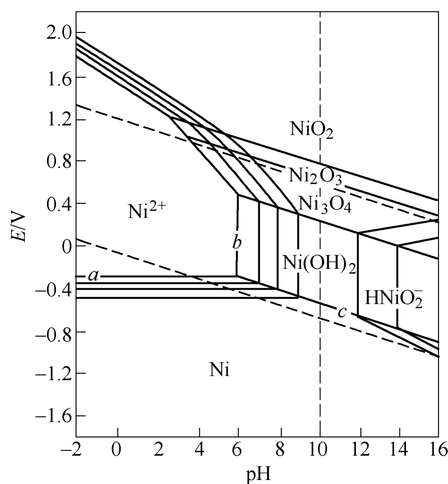
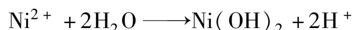


图 3-2　镍-水体系 25℃时的电位-pH 图

3.3.2　镍离子的水解反应的电位-pH 曲线是什么？

镍离子的水解反应的电位-pH 曲线如图 3-2 中直线 b 所示。

镍离子的水解反应的电位-pH 曲线上发生的反应为



$$Ni^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2H^+$$

此反应中无电子参加，因此与电位无关，是一条平行于纵坐标的直线。从上述反应式的平衡常数公式可以得到它在电位-pH 图上的曲线方程：

$$K = \frac{a^2_{H^+} a_{Ni(OH)_2}}{a^2_{H_2O} a_{Ni^{2+}}}$$

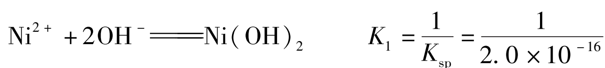
在标准状态下：

$$a_{Ni(OH)_2} = a_{H_2O} = 1$$

则有：

$$\frac{a^2_{H^+}}{a_{Ni^{2+}}} = K$$

由于 Ni^{2+} 的水解反应可视为由下面两个反应组成：



$$Ni^{2+} + 2OH^- \Longrightarrow Ni(OH)_2 \qquad K_1 = \frac{1}{K_{sp}} = \frac{1}{2.0 \times 10^{-16}}$$



$$2H_2O \Longrightarrow 2OH^- + 2H^+ \qquad K_2 = K_w^2 = (10^{-14})^2$$

$$K = K_1 K_2$$

$$K = \frac{(10^{-14})^2}{2.0 \times 10^{-16}} = 5 \times 10^{-13} = \frac{a_{H^-}^2}{a_{Ni^{2+}}}$$

两边取对数得

$$2\lg a_{H^+} - \lg a_{Ni^{2+}} = -12.3$$

$$\frac{1}{2}\lg a_{Ni^{2+}} = 6.15 - pH$$

由于

$$a_{Ni^{2+}} = 1\,mol/L$$

得

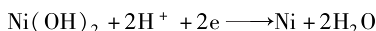
$$pH = 6.15$$

上式在图 3-2 中表现为一条平行于纵坐标的直线。由于 Ni^{2+} 只在直线 a 的上方才能稳定存在，故直线 b 不能延伸到直线 a 的下方。

3.3.3　氢氧化镍还原的电位-pH 曲线是什么？

氢氧化镍还原的电位-pH 曲线如图 3-2 中的直线 c 所示。

氢氧化镍还原反应为



$$Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow Ni + 2H_2O$$

由于 $a_{Ni(OH)_2} = a_{Ni} = a_{H_2O} = 1$，故此反应的电极电位公式为

$$\varphi_c = \varphi_c^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{H^+}^2}$$

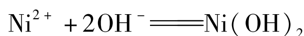
因为



$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$$

$$\varphi_a = \varphi_a^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ni^{2+}}}$$

又



$$Ni^{2+} + 2OH^- \Longrightarrow Ni(OH)_2$$

$$a_{Ni^{2-}} a_{OH^-}^2 = K_{sp}$$

$$a_{Ni^{2+}} = \frac{K_{sp}}{a_{OH^+}^2} = \frac{K_{sp} a_{H^-}^2}{K_w^2}$$

代入式中得

$$\varphi_a = \varphi_a^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{K_w^2}{a_H^2 - K_{sp}} = \left[\varphi_a^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{K_w^2}{K_{sp}}\right] - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{H^+}^2}$$

在一个反应平衡体系中，只能存在着一个电极电位的数值，故：

$$\varphi_c^{\ominus} = \varphi_a^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{K_w^2}{K_{sp}} = -0.25 - \frac{0.059}{2}\lg\frac{(10^{-14})^2}{2.0 \times 10^{-16}}$$

$$= -0.25 + 0.36 = 0.11V$$

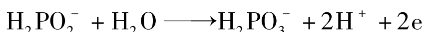
因此得氢氧化镍还原的电位-pH 曲线 c 的方程：

$$\varphi_c = 0.11 - \frac{0.059}{2}\lg\frac{1}{a_{H^+}^2} = 0.11 - 0.059\text{pH}$$

直线 a 与直线 c 的交点在（6.15，-0.25V），因为 pH 值大于 6.15 时，Ni^{2+} 便会生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀，在 c 的上方为 $Ni(OH)_2$ 的稳定区，下方为 Ni 的稳定区。

3.3.4　磷-水体系的电位-pH 图是什么？

在酸性条件下次磷酸的氧化反应式如下，其电位-pH 曲线如图 3-3 直线 a 所示。



$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e$$

$$\varphi_{H_2PO_2^-/H_2PO_3^-} = \varphi^{\ominus}_{H_2PO_2^-/H_2PO_3^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H^+}^2 a_{H_2PO_3^-}}{a_{H_2PO_2^-}}$$

若指定温度为 25℃，则

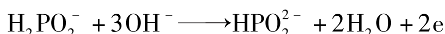
$$a_{HPO_3^{2-}} = a_{H_2PO_2^-} = 1\text{mol/L}$$

$$\varphi^{\ominus}_{H_2PO_2^-/HPO_3^{2-}} = -0.504$$

则

$$\varphi_{H_2PO_2^-/H_2PO_3^-} = -0.504 - 0.05916\text{pH}$$

在碱性条件下次磷酸的氧化反应式如下，其电位-pH 曲线如直线 b 所示。



$$H_2PO_2^- + 3OH^- \longrightarrow HPO_2^{2-} + 2H_2O + 2e$$

$$\varphi_{H_2PO_2^-/HPO_3^{2-}} = \varphi^{\ominus}_{H_2PO_2^-/HPO_2^{2-}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O}^2 a_{HPO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^3 a_{H_2PO_2^-}}$$

若指定温度为 25℃，则

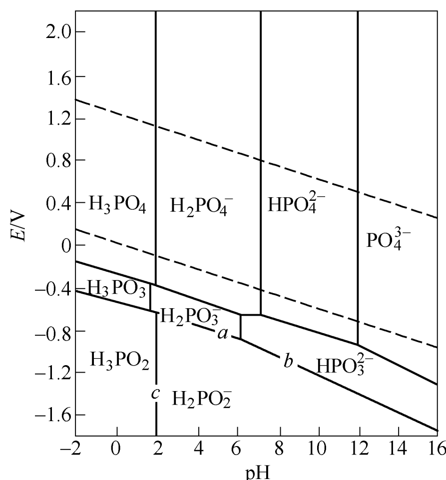


图 3-3　磷-水体系的电位-pH 图

$$a_{HPO_3^{2-}} = a_{H_2PO_2^-} = 1\text{mol/L}$$

$$\varphi^{\ominus}_{H_2PO_2^-/HPO_3^{2-}} = -1.57$$

则有：

$$\varphi_{H_2PO_2^-/HPO_3^{2-}} = -1.57 + 1.23 - 0.09\text{pH} = -0.34 - 0.09\text{pH}$$

直线 c 的方程式推导如下：



$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_3PO_2 + OH^-$$

$$K = \frac{a_{OH^-} a_{H_3PO_2}}{a_{H_2PO_2^-}} = \frac{a_{H_3PO_2}}{a_{H^+} a_{H_2PO_2^-}} a_{OH^-} a_{H^+} = \frac{K_w}{K_a}$$

$K_a = 1.0 \times 10^{-2}$ 为 H_3PO_2 的电离常数，$K_w = 10^{-14}$。

指定 $a_{H_2PO_2^-} = 1\text{mol/L}$，则

$$\frac{a_{OH^-}}{a_{H_2PO_2^-}} = 10^{-12}$$

$$\lg a_{OH^-} - \lg a_{H_2PO_2^-} = -12$$

得：$\lg a_{OH^-} = -12$，即 pOH = 12，pH = 2。

3.3.5　镍-磷与镍-水体系电位-pH 图的叠加结果如何？

镍-磷与镍-水体系电位-pH 图的叠加结果如图 3-4 所示。

理论上可能发生化学镀镍的电位和 pH 值范围是阴影所示的区域。由图可知，还原剂 H_3PO_2 或 $H_2PO_2^-$ 的电位总比 Ni^{2+} 的电位（−0.25V）负值更大，故可以在任何 pH 值下还原 Ni^{2+}，在不含络合剂的水溶液中，当 pH 值大于 6.15 时，镍离子要发生水解生成氢氧化镍沉淀，Ni^{2+} 以 $Ni(OH)_2$ 形式存在。如果加入络合剂，Ni^{2+} 沉淀的 pH 值可以更高，这时可以在较高的 pH 值下进行化学镀镍。因而在实际生产时为了获得较快的反应速率和稳定的溶液都要向镀液中添加与镍离子形成络合物的络合剂。尽管从电位-pH 图上来看，pH 值在 0～4 时次磷酸能够氧化成亚磷酸，所放出的电子能够将镍离子还原成金属镍，但是由于 H^+ 的竞争放电析出，实际上是很难得到金属镍层。

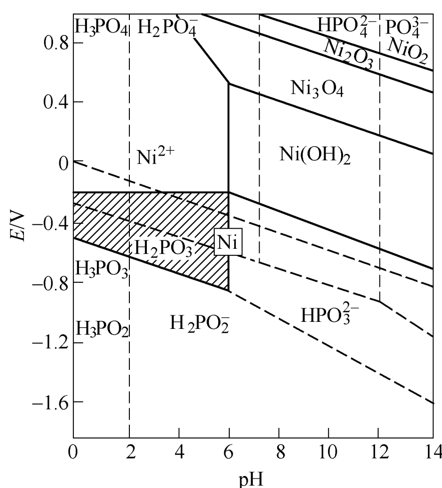


图 3-4　镍-磷-水体系的电位-pH 图

3.3.6　如何从热力学上判断镍基三元合金共沉积的还原可能性？

判断第三种金属离子能否与镍离子同时被次磷酸还原而沉积出来的热力学可能性最简便的办法，是考察其电位-pH 图。将几种金属和水溶液的电位-pH 图，以及在碱性溶液中它们与络合剂形成配体后的电位-pH 图给出，分别如图 3-5 和图 3-6 所示。

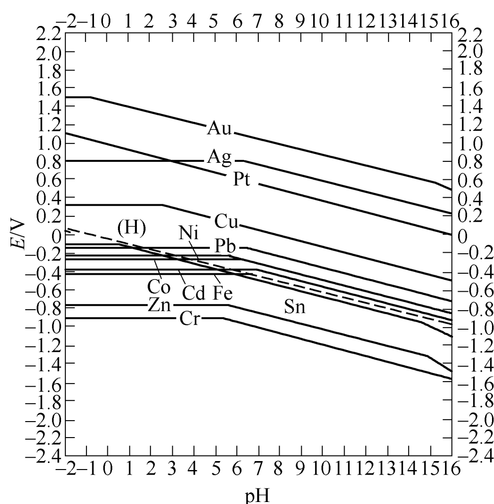


图 3-5　金属-水电位-pH 图（25℃）

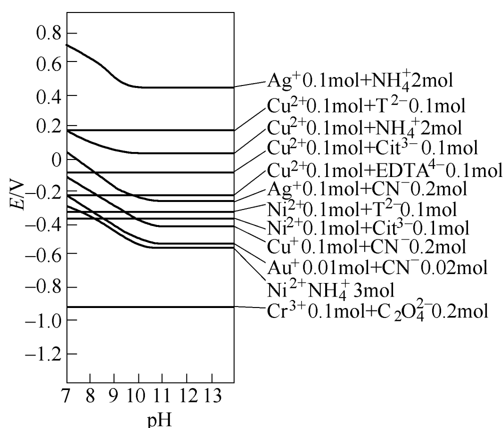


图 3-6　碱性络合物溶液的金属-水的电位-pH 图

Cit^{3-}—柠檬酸根　T^{2-}—酒石酸根

从热力学上看，凡是氧化还原标准电极电位位于次磷酸与亚磷酸的氧化还原电极电位直线上方的金属，都可以被次磷酸还原而与镍发生共沉积。在碱性范围内沉淀的金属离子都有可能在与适当的络合剂发生络合而稳定存在于水溶液中，这些金属离子络合物的氧化标准电极电位将发生负移。假若负移后的还原电位仍高于次磷酸的氧化电位的话，则在热力学上仍有被其还原的可能性，这是实现多元化学镀镍的必要条件。

实际生产中能够和镍离子一起被次磷酸还原的金属离子如表 3-1 所示。

表 3-1　能够与镍一起被次磷酸钠还原的金属

ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢB	ⅣB	ⅤB
									Al	Si	◎P
Ti	○V	○Cr	○Mn	◎Fe	◎Co	Ni	○Cu	○Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	○Mo	Tc	Ru	Rh	○Pd	Ag	Cd	In	○Sn	Sb
Hf	Ta	◎W	○Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

注：◎表示该金属能够与镍大量沉积；○表示该金属的沉和量小。

3.3.7　如何用标准电极电位判断还原可能性?

在考察次磷酸在酸性与碱性溶液中还原金属离子的可能性时，还可以通过其氧化还原标准电极电位来判断。由热力学关系式可知，反应的自由能 $\Delta G = -nF\Delta E$，当 $\Delta G < 0$ 时，反应有自发的可能性，即当氧化还原反应的电动势 $\Delta E > 0$ 时，在热力学上就具有了反应的可能性，表 3-2 是一些常见金属离子的氧化还原标准电极电位列出。表 3-3 及表 3-4 分别列出了在碱性和酸性溶液中几种还原剂的标准电极电位。

表 3-2　几种金属的氧化还原标准电极电位

序号	电 极 反 应	标准电极电位	序号	电 极 反 应	标准电极电位
1	$Au^{3+} + 3e = Au$	$E^{\ominus} = 1.50V$	7	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	$E^{\ominus} = -0.25V$
2	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	$E^{\ominus} = 1.20V$	8	$Co^{2+} + 2e = Co$	$E^{\ominus} = -0.28V$
3	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	$E^{\ominus} = 0.987V$	9	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	$E^{\ominus} = -0.44V$
4	$Ag^{+} + e = Ag$	$E^{\ominus} = 0.88V$	10	$Zn^{2+} + e = Zn$	$E^{\ominus} = -0.763V$
5	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	$E^{\ominus} = 0.34V$	11	$Al^{3+} + 3e = Al$	$E^{\ominus} = -1.66V$
6	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2-}$	$E^{\ominus} = 0.15V$			

表 3-3　在碱性溶液中几种还原剂的标准电极电位

序号	电 极 反 应	标准电极电位
1	$H_2PO_3^- + H_2O + 2e = H_2PO_2^- + 2OH^-$	$E^{\ominus} = -1.57V$
2	$HCOO^- + 2H_2O + 2e = HCHO + 3OH^-$	$E^{\ominus} = -1.14V$
3	$BO_2^- + 6H_2O + 8e = BH_4^- + 8OH^-$	$E^{\ominus} = -1.24V$
4	$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	$E^{\ominus} = -1.16V$

表 3-4　在酸性溶液中几种还原剂的标准电极电位

序号	电 极 反 应	标准电极电位
1	$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e$	$E^{\ominus} = -0.50V$
2	$N_2H_5^+ = N_2 + 5H^+ + 4e$	$E^{\ominus} = -0.23V$
3	$HCHO + H_2O = HCOOH + 2H^+ + 2e$	$E^{\ominus} = -0.056V$

如表 3-2 所示，在电位序中标准电极电位越负则还原能力越强。金属的电极电位越正则氧化能力越强，将表 3-2 ~ 表 3-4 中的各种反应进行组合，可以构成各种不同的氧化还原体系，其电位差越大，则热力学上的反应驱动力越大。

3.3.8　如何计算还原剂的反应路径和反应能量？

对还原剂的氧化反应路径及每一步骤的几何构造进行计算后，对最优几何构造进行能量计算。

表明还原剂的氧化反应是通过 5 配位中间物进行的，定量地计算了其反应热。二甲氨基硼烷、次磷酸盐、甲醛等还原剂的反应路径及相应的反应能量计算结果如图 3-7 ~ 图 3-12 所示。

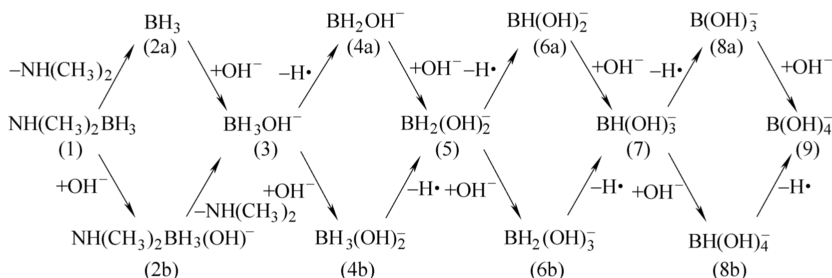


图 3-7　二甲氨基硼烷氧化的反应路径

注：通过 3 配位中间物进行（2a，4a，6a，8a），通过 5 配位中间物进行（2b，4b，6b，8b）。

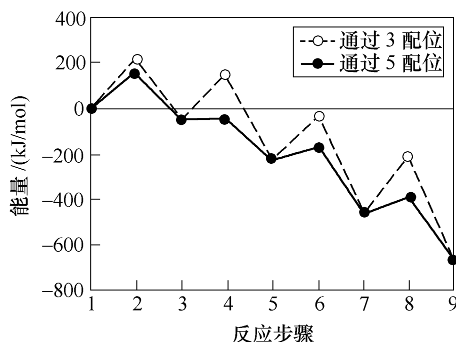


图 3-8　二甲氨基硼烷通过 3 配位（○）和 5 配位（●）中间物氧化的反应过程中的能量图

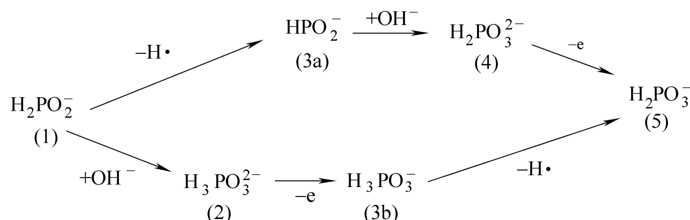


图 3-9　次磷酸氧化的反应路径

3a—通过 3 配位中间物进行　3b—通过 5 配位中间物进行

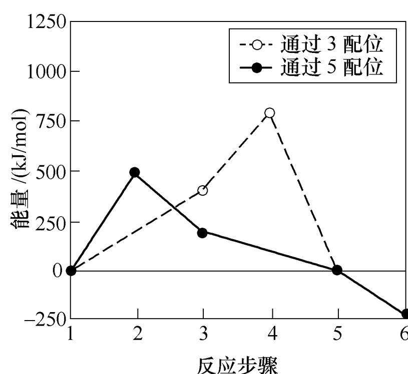


图3-10　次磷酸通过3配位（○）和5配位（●）中间物氧化的反应过程中的能量图

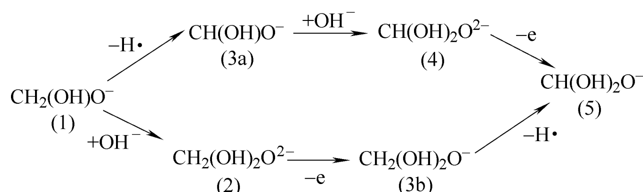


图3-11　甲醛氧化的反应路径

3a—通过3配位中间物进行　3b—通过5配位中间物进行

3.3.9　什么是溶剂化效应？

在溶液中，溶质被溶剂分子包围的现象称为溶剂化效应。一个极性溶剂分子带有部分正电荷的正端和带部分负电荷的负端。正离子与溶剂的负端，负离子与溶剂的正端相互吸引，称为离子-偶极作用，也成为离子-偶极键。离子-偶极作用是溶剂化的本质，一个离子可形成多个离子-偶极键，结果离子被溶剂化，被溶剂分子包围。质子溶剂的溶剂化作用除了离子-偶极键作用外，往往还有氢键的作用。

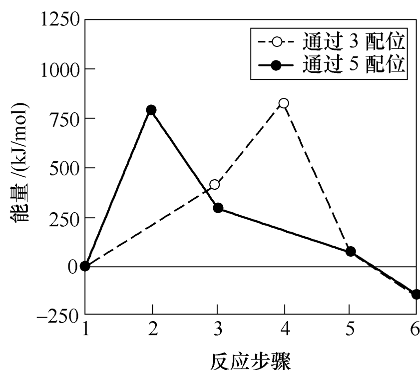


图3-12　甲醛通过3配位（○）和5配位（●）中间物氧化的反应过程中的能量图

3.3.10　如何计算溶剂化效应？

采用等密度表面极化连续模型的自洽反应场的方法来计算溶剂化效应，溶剂化效应可通过溶液的介电常数来定量表征。溶剂化效应与反应热有对应的关系，图3-13给出了对应不同介电常数的反应热，即给出了介电常数从1（非极化溶剂）到78.3（纯水）之间的反应热变化情况。这种效应可以通过如下反应建立介电常数与反应热之间关系：



$$H_2PO_2^- + OH^- \longrightarrow H_2PO_3^- + 1/2H_2 + e,\ Q$$

反应初始（介电常数为 0 时）应为放热反应，反应热为 −218kJ/mol，溶剂化后（介电常数为 78.3 ）反应为吸热反应，反应热为 126kJ/mol 。Bockris 双电层模型中分别计算了内外亥姆霍层的介电常数为 6 和 32，因此反应过程将趋于在金属表面上进行，而不是在溶液中进行。

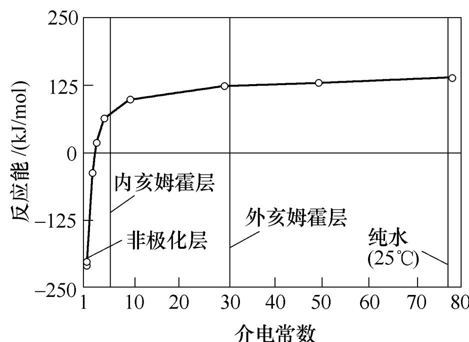


图 3-13　不同介电常数的溶液中次磷酸氧化反应的反应热

3.3.11　如何分析催化活性?

采用金属簇的方法分析不同金属表面上的自催化活性，在不同金属上次磷酸具有不同的稳定化能。图 3-14 给出了在 Pd 金属簇表面上吸附的次磷酸的几种可能几何构造，并计算了每一种构造的稳定化能。其中图 3-14d 中的以氧原子在钯原子中间吸附的形式的几何构造最稳定。

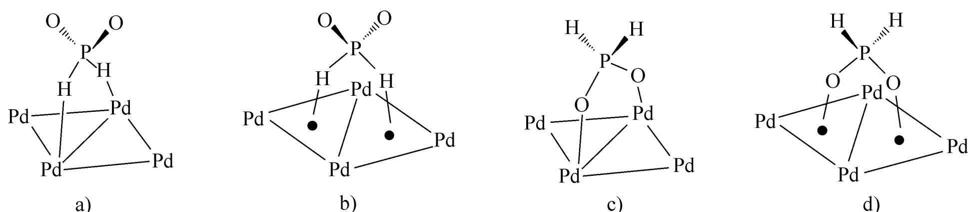


图 3-14　在 Pd 金属簇表面上吸附的次磷酸的几种可能几何构造及其稳定化能

a） −66.1kJ/mol　b） −80.3kJ/mol　c） −136.8kJ/mol　d） −149.4kJ/mol

图 3-15 给出了对应吸附在 Pd 金属簇次磷酸的吸附亚磷酸的吸附稳定化能。随着金属簇的尺寸增大稳定化能下降，这个稳定化能对应催化活性的起源。图 3-16 给出了不同金属上的催化活性。

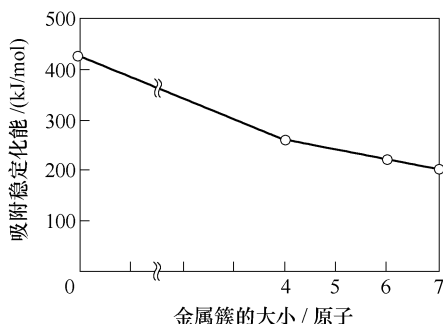


图 3-15　对应吸附在 Pd 金属簇次磷酸的吸附亚磷酸的吸附稳定化能

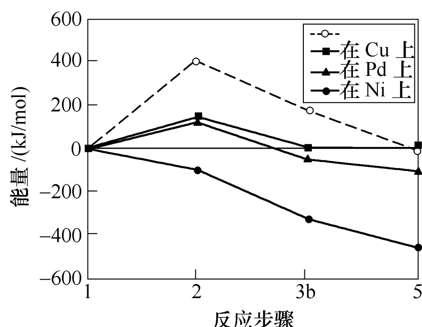


图 3-16　在不同金属基体上次磷酸通过 5 配位中间体反应的能量图

3.4 化学镀镍基合金反应的动力学

3.4.1 什么是化学镀镍速率方程?

在典型的动力学试验中，通常记录的数据是反应物或产物在某一温度下不同时间的浓度，如下：



$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

上面反应的反应速率的理论表示式如下：

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^a c_B^b$$

或

$$v = \frac{dc_G}{dt} = k_2 c_G^g c_H^h$$

式中，t 表示时间；c_A，c_B，c_G，c_H 表示反应物 A、B 和产物 G、H 在 t 时刻的浓度；a、b 表示反应组分 A、B 的反应级数；k_1、k_2 表示速率常数。

反应级数的大小表示浓度对反应速率影响程度。基元反应的速率只与反应物浓度有关，但对于某些非基元反应，其速率方程中有时也可能出现产物的浓度项。

式中的速率常数与温度的关系为

$$k_1 = k\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中，k 是频率因子；E_a 是活化能；R 是摩尔气体常数，$R = 8.3145$J/(mol·K)。这样，反应速率的理论表示式为

$$v = \frac{dc_A}{dt} = kc_A^a c_B^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

化学镀镍的反应物和产物有 Ni^{2+}、$H_2PO_2^-$、L（络合剂）、H^+、$H_2PO_3^-$，因此速率计算式可表示为

$$v = \frac{d[Ni]}{dt} = k[H_2PO_2^-]^{\alpha}[Ni^{2+}]^{\beta}[L]^{\delta}[H^+]^{\gamma}[H_2PO_3^-]^{\varepsilon}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

3.4.2 沉积速度和元素浓度有什么关系?

有研究证明，以次磷酸盐为还原剂的化学镀镍的速率（简称镀速）在一定的浓度范围内与镍离子的浓度无关，如图3-17所示，因此在速率方程中 $\beta = 0$。

由3.4.1题中速率计算式可见，镀速与上述诸多条件都有关系，就可以针对某一体系，在其他量保持不变的情况下，仅仅调节某一元素的浓度，从而建立起这一元素的浓度与沉积速率的关系图。有研究表明，化学镀镍的速率在次磷酸的浓度从0增加到0.4mo1/L的过程中，反应的速率与次磷酸盐的浓度成正比，属一级反应，如图3-18所示。亚磷酸镍在镀液中溶解度较小，亚磷酸根累积到一定程度时就会发生沉淀，沉淀物

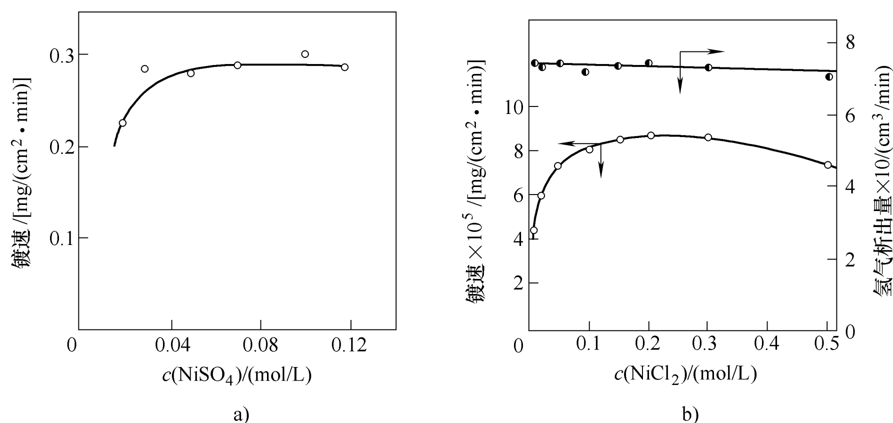


图 3-17　主盐浓度与沉积速率的关系

a）镍盐浓度与沉积速率的关系　b）氯化镍浓度与沉积速率和氢气析出量的关系

对沉积速率无影响，因此亚磷酸根在溶液中的浓度对沉积速率基本无影响。

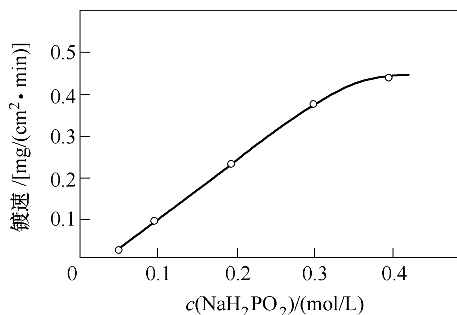


图 3-18　次磷酸盐浓度与沉积速率的关系

3.4.3　化学镀的沉积速率与混合电位的关系是什么？

图 3-19 研究了各种控制条件下的化学镀的沉积速率与混合电位的关系，其中图 3-19a 表示了局部阴、阳反应均为电荷转移控制的情况，在此混合电位下的电流相当于化学镀速率；图 3-19b 表示局部阳极反应为电荷转移控制，局部阴极反应为扩散控

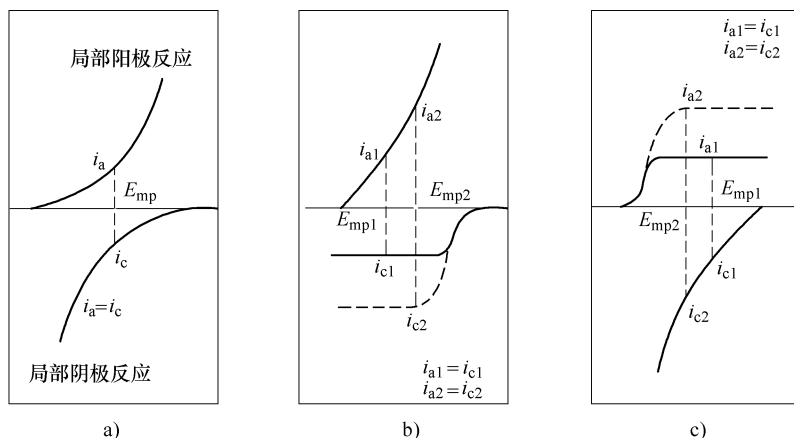


图 3-19　化学镀的沉积速率和混合电位

a）局部阴阳极反应均为电荷转移控制　b）局部阳极反应为电荷转移控制　c）局部阳极反应为扩散控制

制；图3-19c表示局部阳极反应为扩散控制，而局部阴极反应为电荷转移控制的电流-电位曲线示意图。当两种沉积反应都受电荷转移控制时，搅拌溶液不改变沉积速率。而局部阳极或局部阴极反应为控制步骤时，搅拌会显著地影响沉积速率，使混合电位变化。当局部阳极反应为扩散控制时，搅拌镀液，混合电位向负方向移动，沉积速率增大；当局部阴极反应为扩散控制时，混合电位向正方向移动，沉积速率也增大；要使沉积速率不受搅拌影响，最好在金属离子和还原剂都是高浓度的条件下操作，但这种条件下化学镀液的稳定性很差。因此，目前生产中使用的化学镀液均受搅拌影响，使用这类溶液时，必须注意其流动条件。实际情况中，局部阴阳极反应所测定的局部阴极和阳极极化曲线计算的沉积速率基于混合电位理论。

利用混合电位理论可以在同一还原剂体系内定性地确定不同络合剂对沉积速率的影响。图3-20和图3-21分别表示以次磷酸钠为还原剂、以苹果酸和乳酸为络合剂的阴阳极反应电流。由图可以看出，$i_{d苹果酸} > i_{d乳酸}$，表明在以次磷酸钠为还原剂的化学镀镍过程中，以苹果酸为络合剂比以乳酸为络合剂的沉积速率高。

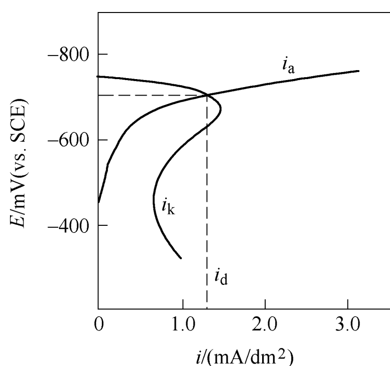


图3-20 苹果酸为络合剂的阴阳极反应的电流-电位曲线

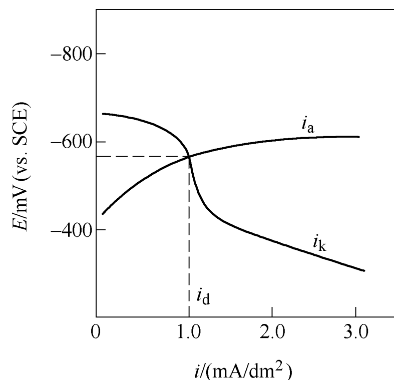


图3-21 乳酸为络合剂的阴阳极反应的电流-电位曲线

3.4.4 金属的催化活性在化学镀中有什么作用？

化学镀也称自催化镀，金属的催化活性在化学镀中具有非常重要的作用。金属离子的沉积需靠基体和沉积层的催化来进行，如果沉积出的金属不具备对氧化反应的催化活性，当基体完全被金属镀层覆盖时反应即停止；催化活性随金属种类的不同而不同，不仅受金属原子自身的核外电子结构所决定，其催化能力大小还和还原剂的还原能力、镀液的pH值等因素有关。表3-5列出了对不同镀层具有催化能力的还原剂，图3-22则给出了各种还原剂对不同金属离子阴极还原的催化活性的大小。

表3-5 对应于不同金属离子的还原剂

镀层	还 原 剂	镀层	还 原 剂
Ni	次磷酸钠、二甲氨基硼烷、联氨、硼氢化钾	Ag	二甲氨基硼烷、硼氢化钾、甲醛
Co	次磷酸钠、二甲氨基硼烷、联氨、硼氢化钾	Au	二甲氨基硼烷、硼氢化钾
Pd	次磷酸钠、亚磷酸钠、硼氢化钾	Pt	联氨、硼氢化钾
Cu	甲醛、二甲氨基硼烷、硼氢化钾	Sn	三氯化钛

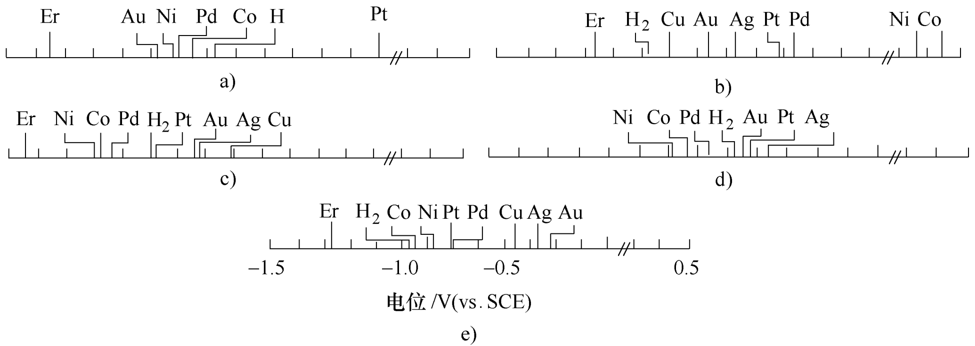


图 3-22　各种还原剂对金属离子阴极还原的催化活性

a）NaH_2PO_2　b）HCHO　c）$NaBH_4$　d）DMAB　e）N_2H_4

E_r—还原剂氧化还原电位　H—标准氢电极电位

3.4.5　金属的催化活性与金属的电子结构有什么关系？

还原剂的氧化需要催化活性，而这个催化活性与金属的电子结构密切相关。表 3-6 给出的是第 IB 族与第ⅧB 族的电子结构。对于次磷酸盐的化学镀镍溶液，具有催化活性的基体一般是第ⅧB 族 d 轨道具有空位的金属，即钴（只在碱性溶液中）、镍、钌、钯、锇、铱、铂等，该族金属具有脱氢催化活性。铁、铝、铍和钛等金属虽本身不具备催化活性，因其在电解液中比镍活泼，当这些金属浸在溶液中时，通过置换反应在表面上沉积镍核，这些镍核可以使化学沉积过程发生。铜、银、金、碳等不具备催化活性，在电解液中没有镍活泼，此时要在这些基体上化学镀镍必须进行触发。而锌、镉、锡、铋、铅、锑和硫是化学镀镍的毒化剂，能阻止化学镀镍的催化反应。硼氢化钠对大多数金属都具备还原能力，例如在钴、锰、铬、钼、钨、铜、金、银、铂、石墨等基体上都可以直接进行化学镀镍，但硼氢化钠溶液却十分不稳定。

表 3-6　第 Ⅰ B 族与第ⅧB 族的原子结构

原子	1	2		3			4				5				6				7
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	s
Cu	2	2	6	2	6	10	1												
Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	10			1				
Fe	2	2	6	2	6	6	2												
Co	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	2	2	6	2	6	8	2				1								
Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8										
Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				

3.4.6　还原剂的氧化速率与镀液的 pH 值有什么关系？

还原剂的氧化速率随镀液的 pH 值的变化有较大的不同，同一种还原剂也会因金属

种类不同而作用的pH值范围不同，如果根据过渡金属的顺序比较，次磷酸根离子氧化反应的催化活性的作用按Fe < Co < Ni的顺序增加，pH值越高氧化速率越快。因此，化学镀镍时，次磷酸盐在酸性和碱性范围全部适用；而在化学镀钴时次磷酸盐只在酸性范围才起作用；化学镀铁中次磷酸根离子氧化反应的催化活性变小，任何pH值下都难以获得成功。

3.4.7　无催化活性的金属如何获得自催化化学镀镍的效果？

在化学镀镍过程中，对于无催化活性的金属，例如铜，为了获得自催化化学镀镍的效果，可以把一段铁丝缠绕在铜件上再镀。这样最初镀层是从铁丝与铜件接触的部位开始出现，继而外延，当铜件表面都出现镍层后，镀层便开始均匀生长。也可以在铜上面进行闪镀镍后再化学镀镍。利用电解触发也有效果：以镍板做阳极，铜件做阴极，通以直流电，进行短时间电沉积。将已化学沉镍工件与铜件接触，铜件上也能逐渐沉上镍。对于塑料、陶瓷类的绝缘体可以在氯化亚锡、氯化钯溶液中先进行活化处理，再进行化学镀镍。目前镍、钴、钯、铜、金、银及其合金都可以利用自催化镀也就是化学镀获得镀层。

3.5　化学镀镍层的结构与性质

3.5.1　化学镀镍层与电镀镍层的主要区别是什么？

化学镀镍层与电镀镍层在结构与性质上因为沉积机理与镀层成分的不同，有着很大差别。前者为层状（镍磷）、柱状（镍硼）结构，为微晶或非晶。而后者为均一的金属晶体结构。表3-7列出了电镀镍层与化学镀镍层的主要性质差别。

表3-7　电镀镍层与化学镀镍层的主要性质差别

结构与性能	电镀镍层	化学镀镍层
镀层晶体结构	fcc（面心立方）	随磷含量的增加由晶态经过微晶最终转变成非晶态
硬度　HV	240～500	400～1110
熔点/℃	1423	随磷含量而变，当含磷量为12.4%（质量）时最低，为890℃
耐蚀性	优良	随磷含量而变，但均显著优于电镀镍层
耐磨性	一般，容易发生黏着磨损	具有自润滑性，耐磨性优异
磁性能	磁性	随含磷量增加磁性消失

化学镀镍层的性质是由其组成与结构决定的，而结构则受沉积条件所控制。镀液种类和工艺条件都会改变镀层中磷含量。

3.5.2　化学镀镍层的相图有什么特点？

化学镀镍层为亚稳态的过饱和合金，从图3-23、图3-24可以看出，镍磷、镍硼体系在室温下，磷与硼在镍基中的溶解度极低，不存在磷与硼的固溶体。在平衡条件下，合金的成分主要是纯镍和金属间化合物Ni_3P、Ni_3B。但实际上在镀覆的条件下不允许金属间化合物的生成，所生成的微晶及非晶结构阻止了镀层中磷与硼原子的扩散，使之夹

杂在镍原子之间导致了磷与硼的过饱和。少数区域中 1/3 的原子是磷，而其他区域则主要是纯镍。

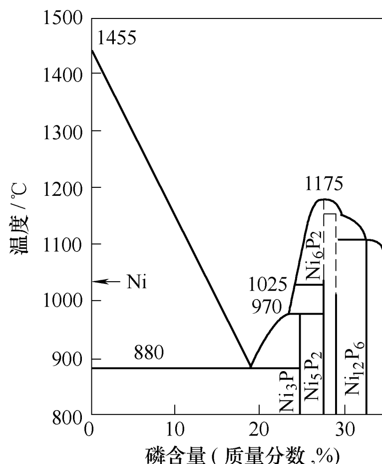


图 3-23　镍磷合金相图

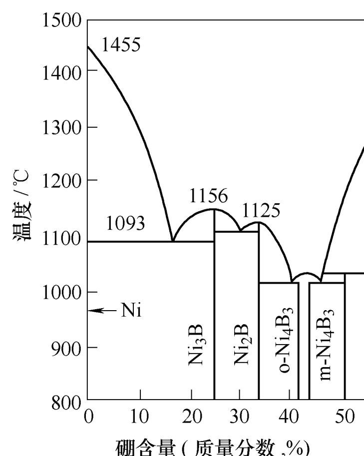


图 3-24　镍硼合金相图

3. 5. 3　镍及镍磷合金的晶体结构有什么特点？

镍的晶体结构为面心立方（fcc），每个镍原子与 12 个镍原子相邻，如图 3-25 所示。磷与硼的加入使得这种原子排布不可能生成很大的晶粒，而且随着磷与硼含量的增大，镀层由晶体变成微晶，最后变为非晶结构。

低磷合金是微晶结构，晶粒尺寸为 2 ~ 6nm。随磷含量增加，微晶逐渐转变为非晶，没有明显的突变。一般认为磷含量小于 8%（质量分数）的镀层为微晶，而磷含量为 12%（质量分数）时已经完全变为非晶态结构。

一般采用 X 射线衍射（XRD）研究镀层的晶型结构。对于晶体可得到一系列的分离峰，从衍射峰的位置、高度和宽度可以得到晶体的主要参数：晶胞类型、点阵常数、晶体尺寸、晶面间距、择优取向等参数。对于非晶，只能得到单个的宽峰。对 X 射线衍射图分析同样也可以确定随着镀层磷含量的增加，未经过热处理的化学镀镍层的结构由极小的微晶（约 5nm）过渡到完全的非晶体，且中间夹杂着弥散的 Ni_2P_5 和 Ni_3P_2，如图 3-26 所示。

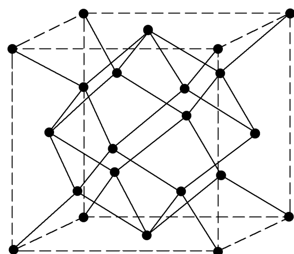


图 3-25　Ni 的面心立方结构

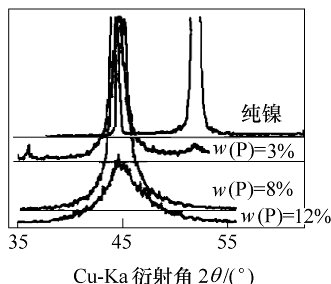


图 3-26　Ni 和镍磷合金镀层的 X 射线衍射图

3.5.4 热处理对化学镀镍层有哪些影响？

未经热处理的化学镀镍层处于热力学上的亚稳态，有从非晶态或微晶态向晶态转变的趋势。当对镀层进行热处理时，由于发生原子的互扩散，导致非晶与微晶发生重结晶，生成金属镍的晶胞和金属间化合物如 Ni_2P、Ni_3P、Ni_5P_2。X 射线衍射分析能观察到热处理后镀层晶态的变化。如图 3-27 所示，在经过热处理的镀层中能够很明显地观察到晶态镍和金属间化合物的衍射峰。

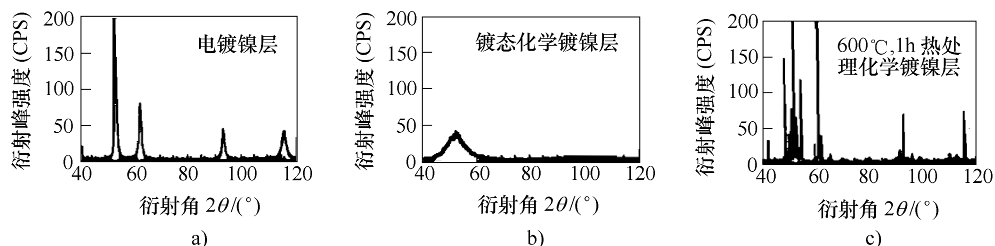


图 3-27 三种镀镍层的 X 射线衍射图

a）电镀镍层 b）镀态化学镀镍层 c）热处理后化学镀镍层

随着热处理的持续，由于镍磷晶体的形成和长大，磷向表面扩散，同时与基体间相互扩散形成金属间化合物层。明显的层状结构消失，形成边界模糊的由许多凝结物颗粒构成的过渡层。

热处理过程中生成的金属间化合物会引起镀层的硬化。当足够的原子扩散到一个特定的位置后，而且当镍与磷具有合适的组成配比满足生成金属间化合物的条件时，就形成了金属间化合物的晶核。在晶核的体积未到临界尺寸之前，其原子排布及周围的排列保持不变。这种具有不同原子间距的区域之间的连接导致了紧密拉紧，使合金硬化。

热处理后镀层会出现裂纹，但随着镀层中磷含量的提高，热处理时体积变化减小，裂纹数目会随之减少。

3.5.5 化学镀镍层外观特点是什么？

化学镀镍层的外观一般为光亮或半光亮并略带黄色，有类似银器的光泽，但以肼为还原剂的镀层，其外观颜色是无光泽的暗灰色。塑料件上薄层碱性化学镀镍层有时为黑灰色。

镀层的外观质量不仅包括镀层的表面缺陷，即镀层表面特别是镀件的主要表面上的针孔、麻点、起皮、起泡、剥落、斑点以及未镀覆的部位等疵病，还包括镀层的表面粗糙度、镀层的光泽度。所谓光泽度指的是镀层表面对一定强度和一定角度入射光的反射比率或强度，反射光的比率或者强度越大，镀层的光泽度就越高。

3.5.6 影响化学镀镍层外观的因素有哪些？

影响镀层外观的主要因素有：

（1）镀件施镀之前的表面粗糙度 无论是金属还是非金属，其表面粗糙度值越小，则所获镀层表面的光泽性就越好，反之就越差。

（2）镀液的 pH 值 酸性镀液中，镀液的 pH 值越高，镀层光泽性越好。如表 3-8

所示，在 pH = 1.0 时镀层外观为灰色；而当 pH = 6.0 时镀层外观已达全光亮了。

表 3-8 pH 值、沉积速度、磷含量对镀层光泽性的影响

镀液成分及温度	pH	沉积速度/(μm/h)	含磷量(质量分数,%)	镀层外观
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 30g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20g/L $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 20g/L 温度 84 ~ 88℃	1.0	测不出	>11.0	灰色
	3.5	3.0	11.0	半光亮
	4.0	6.0	9.07	光亮
	4.5	11.0	8.29	光亮
	5.6	22.0	6.00	全光亮
	6.0	25.0	5.60	全光亮

（3）镀层的沉积速率　沉积速率在 25μm/h 以下时，对镀层光泽性影响较大，随着沉积速率的增加，所得镀层的光泽性越来越好，但当沉积速率大于 25μm/h 时，这种影响就不明显了，如表 3-8 所示。

（4）镀层含磷量　镀层的光泽性随其含磷量的减少而变好，如表 3-8 所示。生产中发现当镀层厚度在 20μm 以下时，镀层越厚光泽性越好；当镀层厚度大于 20μm 时，光泽性随厚度的增加已不明显了。

以上四种因素并非单一存在而影响了镀层的外观性能，而是综合起来共同影响镀层的外观特性的。

为了提高化学镀镍层的亮度，有时添加有机光亮剂，这些有机光亮剂在前面已经做过介绍；有时采取预先镀铜或铬作为底层并加以抛光的办法，在基底抛光较好的条件下，镀层对光的反射率可达到 80%。

3.5.7　化学镀镍层厚度及其均匀性有什么特点？

镀层的厚度及其均匀性是衡量镀层质量的重要指标之一。镀层厚度直接影响到工件的耐蚀性、耐磨性、孔隙率和导电性等性能，从而在很大程度上影响产品的可靠性和使用性能。镀层的厚度取决于沉积速率、沉积时间与镀液的老化程度，理论上可得到任意厚度的镀层。化学镀镍层的一个主要优点是沉积金属的厚度在整个基底表面是均匀的，几乎与它的几何形状无关，并且在全部被溶液浸润以及镀液流动有自由通道的条件下，可获得非常均匀的镀层。图 3-28 是化学镀镍层上电镀镍的断面图，从图中可以看到，化学镀所得到的镀层比电镀所得到的镀层要均匀。化学镀对基体的表面粗糙度影响不大，在不同表面粗糙度的 1018 钢（对应我国牌号相当于 Q345 或 20 钢）基体化学镀前后的表面粗糙度如图 3-29 所示。

3.5.8　结合力与化学镀镍层性质有什么关系？

化学镀镍层与基体材料的结合力是衡量化学镀件质量的重要指标之一，它表示的是镀层与基体金属的结合强度，即单位表面积的镀层从基体金属上剥离所需要的力，是镀层重要力学性能之一。

非金属基底材料，如塑料、氧化物陶瓷等，与化学镀镍层的结合力取决于范德华力和非金属件的表面粗糙度。与金属之间的结合相比较，镀层与非金属基底的结合力一般小一个数量级。因而要使镀层与基体有良好的结合力必须借助非金属的表面粗糙度使之与镀层产生机械的咬合作用。因此，在进行非金属镀件预处理时，要增加一道工序，用

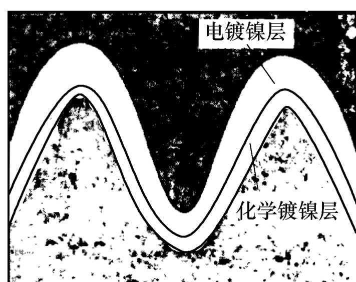


图3-28 化学镀镍与电镀镍厚度分布

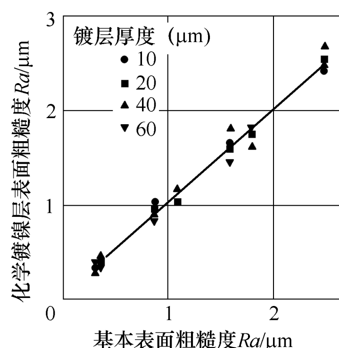


图3-29 1018钢基体与化学镀后的表面粗糙度关系

机械或其他方法，对镀件表面进行某种程度的粗化。

化学镀镍层与金属基体有较好的结合力。特别是经过热处理后，镍与基体的结合更好，而且热处理温度越高，对改善镀层与基体金属的结合力越有利。当温度高到700℃时，镀层与基体金属的分界线上出现了薄薄的扩散层，使镀层与基体金属的结合力得到极大的加强。一般铝基体在150℃、钢基体在200℃下热处理也能提高结合力。

3.5.9 造成镀层与基体结合不良的原因有哪些?

镀层结合力小，镀层易于剥落，会使镀层的防护性以及耐蚀、耐磨、导电、焊接等性能受到很大的影响。镀层结合不良，就无需进行其他性能的检验。结合力不好的外在表现很明显，如鼓泡、脱皮等。造成结合不良的原因有以下几种：

（1）零件的表面粗糙度不符合要求 对于非金属零件而言，被镀件具有一定的表面粗糙度是极为重要的，因为镀层与零件表面是靠机械咬合作用而结合的，镀层与粗糙面机械咬合的能力要强。对于金属零件而言，由于镀件表面与镀层是通过金属键结合，则镀件表面越光滑，其结合力越好。有资料记述，在金属镀件表面粗糙度低至 $Ra \approx 0.05\mu m$ 时，能得到结合良好的镀层。

（2）预处理不良 化学镀的预处理如脱脂、除锈等工艺十分显著地影响着镀层的结合力，如果预处理做得不充分，很有可能使镀件局部或整个表面不发生沉积反应，即使沉积了的镀层，其结合力也很弱。

（3）镀液温度的变化 镀层中的磷含量不仅与镀液的成分及pH值有关，而且还与温度有关。因此，在镀镍过程中，如果镀液温度忽高忽低，就会产生不同含磷量的层状组织镀层，降低了镀层的结合力，严重时还可能使镀层产生分层脱落的现象。

（4）镀层磷含量的层状变化 一般而言，镀层中磷含量升高时会使镀层变脆，也会降低镀层与基体的结合力。在施镀时温度及其他参数大幅度的变化，产生不同磷含量的层状组织，导致镀层结合力变弱而使镀层易于脱落。

3.5.10 化学镀镍的电化学行为特性是什么?

对Ni-P层和纯镍金属材料在0.5mo1/L H_2SO_4 和1mol/LKOH的溶液中的电化学特性

做试验，得到具有代表性的循环伏安图，如图 3-30 所示。

在 KOH 溶液中（见图 3-30a），纯镍和 Ni-P 层的电化学特性并没有太大差别，可以看出在 0.3～0.7V 出现了 NiOOH 的生成与溶解峰。在 −0.7～0.3V Ni-P 层表面生成一层半导体物质 NiO(H_2O)。当电势大于 0.7V 时将析出氧气。

在 H_2SO_4 溶液中（见图 3-30b），纯镍出现了活性溶解峰，而 Ni-P 层没有出现活性溶解峰，表现其耐蚀性。当电位在 −0.25～−0.75V 时出现析出氢气和氧气的现象。

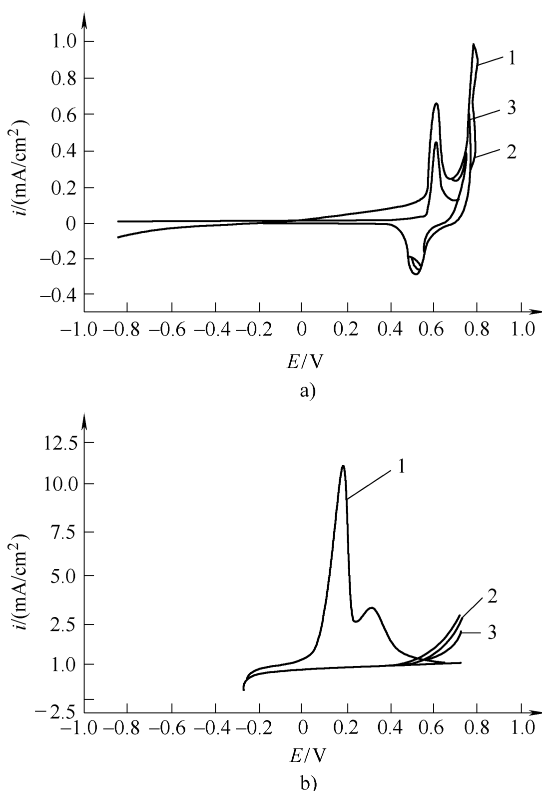


图 3-30　循环伏安图

a）1mol/L KOH　b）0.5mol/L H_2SO_4

1—镍　2—化学镀镍　3—电镀镍

3.5.11　影响化学镀镍层密度的主要因素是什么？

影响化学镀镍层密度的主要因素是镀层中磷与硼的含量，如图 3-31 所示。

由图可以看出，密度随磷含量的升高呈直线下降，其原因是磷原子的加入增大了镍原子之间的距离。化学镀镍层的密度一般都在 7.85～8.5g/cm³，比电镀镍层的密度小。经测量，磷含量 12%（质量分数）的非晶态化学镀镍层密度为 7.9g/cm³，晶态化学镀镍层密度为 8.1g/cm³。

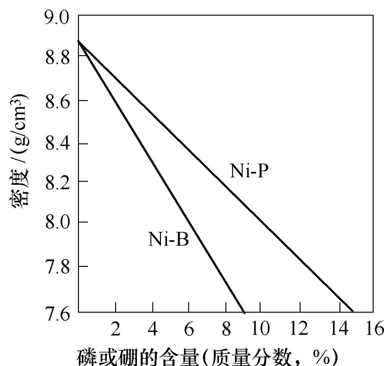


图 3-31　合金含量对密度影响

化学镀镍层的密度还与热处理的温度有关。例如，镍磷合金镀层的密度经热处理后，从 7.72g/cm³ 增加到 7.82g/cm³。而以肼为还原剂的化学镀镍层的密度经 760℃ 的热处理后，则从 8.5g/cm³ 降至 7.9g/cm³。

3.5.12　化学镀镍层的耐温性和熔点特性是什么？

化学镀镍层的耐温范围在 0K 到熔点范围以内。镀层与基体的结合越好，耐温性能也越好。如果使镀层在此温度范围内升温至一定值，大多都要经历晶体结晶、显微组织以及与之相关的一些性质的变化，而这些变化了的性质不会再逆转而恢复到原始状态。

化学镀镍层一般随着镀层中磷含量的变化，其熔点也在很大温度范围内变化着。不同磷含量的软化点均为880℃，这个温度也是磷含量为11%（质量分数）时的熔点。镀层磷含量低于低共熔组成，达到880℃后出现镍固相与液相共存，而磷含量大于低共熔组成的镀层则会出现金属间化合物 Ni_3P 与液相的共存。

磷含量为7%（质量分数）的镀层熔点为890℃，而磷含量为7.9%（质量分数）的镍磷镀层熔点也为890℃，研究发现磷含量为10.5%（质量分数）的镀层熔点也为890℃。就理论而言，纯镍的熔点是1455℃。若以联氨为还原剂，进行化学镀镍，其镀层熔点也在（1440±10）℃之内，据分析，共沉积的合金元素如磷、硼、铊、铅等比例越大，或共沉积的杂质的量越多，熔点就会越低。

硼含量为4.3%（质量分数）的镀层熔点为1350℃，而硼含量5%（质量分数）的镀层熔点则为1080℃，可以看出镍硼镀层的熔点远远高于镍磷镀层。

3.5.13 化学镀镍层的热膨胀系数和热导率有什么特性？

化学镀镍镀层的热膨胀系数与基体的热膨胀系数影响着镀层的内应力及温度变化时与基体的结合力。化学镀镍层的热膨胀系数一般为 13×10^{-6}/℃。实际上，化学镀镍层的热膨胀系数随磷含量的不同而不同。在0～100℃对磷含量在（8±0.1）%（质量分数）的镍磷合金镀层的研究发现，镀层的热膨胀系数的平均值一般为（13.5～14.5）$\times10^{-6}$/℃。

化学镀镍层的热导率比电镀镍层的热导率低。一般化学镀镍层的热导率 λ 为4.41～5.67W/(m·℃)，而电镀镍层的热导率则为58.8W/（m·℃)。在磷含量为8%～9%（质量分数）的镍磷合金镀层中，热导率为4.396～5.652W/(m·℃)；而在磷含量为10.5%（质量分数）的镀层 λ 值则约为4.19W/(m·℃)。

3.5.14 化学镀镍层中内应力的特性是什么？

化学镀镍层的内应力表现形式有拉应力和压应力两种，按其产生的原因可分为外因内应力和内因内应力。外因内应力的产生原因主要是化学镀镍层与基体材料的热膨胀系数不同所引起的。热膨胀系数大的一方产生压应力，而热膨胀系数小的一方产生拉应力。试验结果表明，镀镍工件从镀槽95℃左右溶液中取出冷却至室温，化学镀镍层大约收缩0.1%。如基体材料是黄铜或铝合金，由于其热膨胀系数大于化学镀镍层，所以此时镀层处于拉应力状态。而基体为铍和钛合金时，其热膨胀系数低于化学镀镍层，此时镀层处于压应力状态。

内应力是在镀覆过程中产生的。通常最初沉积上的化学镀镍层不是连续的原子层，而是岛状的分散粒子。粒子的形成、而后的连接以及后来的扩展很可能就是镀层增厚的方式。当这些粒子在其间填充上新的粒子之前被表面应力拉到一起时，形成了拉应力。当表面层被新的镀层所覆盖或进行热处理时，会发生原子重排而改变原子间距。如果原子间距缩短，应力为拉应力；当发生气体共沉积时会产生压应力，例如氢气扩散入微孔并扩张微孔；如果气体扩散出镀层或进入基体，镀层就会产生拉应力。影响内应力大小的因素主要有基体的热膨胀系数、镀层磷含量及热处理工艺。图3-32、图3-33分别表示了前两种因素的影响。

镀液成分、添加剂、镀液寿命、工艺条件对镀层内应力的影响可以认为是通过影响

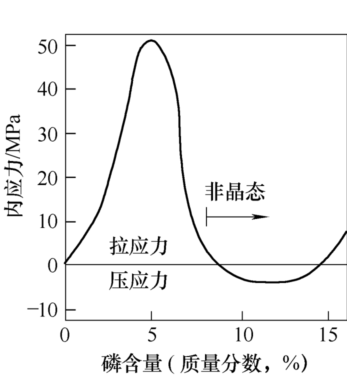


图 3-32　磷含量与内应力的关系

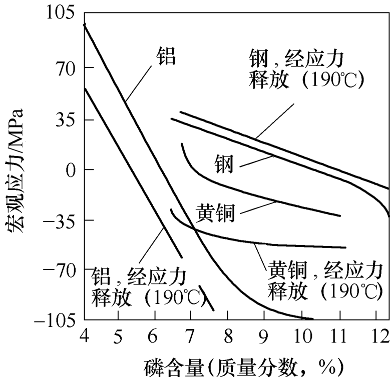


图 3-33　镀层内应力与基底材料和磷含量的关系

镀层磷含量和工作条件而发生作用的，其中 pH 值对内应力的影响尤为显著，表 3-9 反映了这种影响。

从表 3-9 可知，化学镀镍后的热处理，对它的残余应力有较大的影响。当镀层进行热处理时，会发生原子重排而改变原子间距离，如果原子间距离缩短，则应力为拉应力。总之热处理提高了拉应力而降低了压应力。因此为了减少化学镀镍层的内应力，重要的是在化学镀镍之后，应依据基体材料的种类，确定是否需进行热处理和适当的热处理工艺条件。

表 3-9　化学镀层的应力与镀液组分及工作条件的关系

编号	镀液组分	工作条件		磷含量（质量分数，%）	应力/MPa	
		pH	温度/℃		热处理前	热处理后
1	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$　0.8mol/L $CH_3CH(OH)COOH$　0.36mol/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$　0.23mol/L	5.0	82	6.9	26.5	78.4
		5.0	88	7.0	58.8	71.5
		4.9	94	7.2	7.8	64.7
		4.5	93	8.1	12.7	67.6
		4.5	93	8.4	43.0	139.1
		4.0	97	10.7	−53.9	29.4
		4.0	94	11.6	−88.2	0.0
		4.0	93	12.2	−72.5	−7.8
		4.0	91	12.4	−105.6	−26.5
2	$NiCl_2 \cdot 7H_2O$　0.126mol/L NH_2CH_2COOH　0.5mol/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$　0.095mol/L	4.5	95	8	3.5	65
3	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$　0.057mol/L CH_3CH_2COOH　0.14mol/L MoO_3　0.015g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$　0.17mol/L	5.4	90	8.5	6.0	

3.5.15　化学镀镍层的力学性能有什么特性?

酸性镀液所得化学镀镍层的力学性能如表 3-10 所示。可以看出化学镀镍层是相当脆的材料，很可能发生弹性形变直至断裂。在中磷含量范围内（质量分数为 5% ~7%）

弹性模量值最大。

表 3-10 镍磷化学镀层的力学性能

磷含量(质量分数,%)	弹性模量/GPa	抗拉强度/MPa	断后伸长率(%)	硬度 HV
1 ~ 3	50 ~ 60	150 ~ 200	<1	650
5 ~ 7	62 ~ 66	400 ~ 700	<1	580
7 ~ 9	50 ~ 60	800 ~ 1100	1	550
10 ~ 12	50 ~ 70	650 ~ 900	1	500

从表 3-10 可知，低磷（质量分数为 1% ~3%）的微晶结构的合金，其抗拉强度低于非晶结构的合金。在磷含量大约为 7%（质量分数）时，抗拉强度骤升，而此点刚好是微晶结构向非晶结构过渡的转折点。

3.5.16 化学镀镍层的硬度特性是什么?

硬度即一种材料对压痕造成的固定形变的抵抗力。化学镀镍层的硬度一般在 300 ~ 600 HV，最高可达到 700 HV 以上，而电镀镍的硬度仅为 160 ~ 180 HV，高的也只有 200 HV，显然化学镀镍层的硬度要远远大于电镀镍层的硬度。而且化学镀镍层经过一定的热处理之后，其硬度还可提高。

化学镀镍层的硬度随热处理温度的提高起初是增加的。表 3-11 所示为化学镀镍层的硬度与热处理温度及时间的关系。从表中可以看出，在 400℃时，热处理 1 ~ 2h，可使镀层硬度达到最高值；当超过 400℃时，镀层的硬度不但不增加，反而下降。

表 3-11 化学镀镍层的硬度与热处理温度和时间的关系

热处理时间 /h	热处理温度 /℃	热处理后硬度 HV	热处理时间 /h	热处理温度 /℃	热处理后硬度 HV
2/3	200	762	2/3	500	910
2/3	300	896	未处理		
2/3	400	1168	1/3	400	661
1/6	200	510	1/3	200	539
1/6	300	680	1/3	300	804
1/6	400	760	1/3	400	941
1/3	200	515	1/3	200	544
1/3	300	720	1/3	300	810
1/3	400	820	1/3	400	942
2/3	200	524	2/3	200	543
2/3	300	775	2/3	300	815
2/3	400	934	2/3	400	941
5/6	200	529	4/3	200	548
5/6	300	785	4/3	300	817
5/6	400	938	4/3	400	940
1	200	535	3	200	554
1	300	794	3	300	819
1	400	940	3	400	940
1	300	760	1	500	790
1	350	840	1	550	700
1	400	950	1	600	610

化学镀镍层与热处理时间的关系不大，但由于不同热处理温度要求不同的保温时间，因此应视温度的不同，采用合适的热处理时间。如热处理温度为 200℃，处理时间长达 21h 硬度才达到 650HV，而当温度提高到 300℃，处理时间只需要 10min 就可以达到同样的硬度。处理时间也不能太短，如处理温度为 300℃，处理 10min 只能得到硬度为 650HV，而当处理时间延长到 2h，镀层硬度则可提高到 1000HV。

同时从表中可以看出，在 200℃进行热处理时，镀层硬度提高得很慢，即使延长处理时间，效果也不明显。因此，在生产中一般不予采用。值得指出的是，在 200℃以下，经过 40～60min 热处理后，可使镀层内应力降低，但对镀层硬度几乎无任何影响。

图 3-34～图 3-36 是热处理温度对镍磷合金镀层硬度的影响关系。由图可以看出化学镀镍层在高温下保持硬度的能力。在 385℃以下，硬度随热处理温度的升高而降低；在 385℃以上，随着温度和保留时间的增长，硬度下降显著。

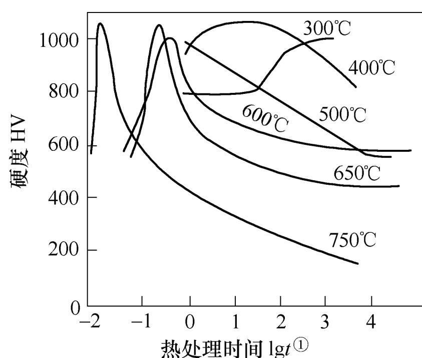


图 3-34　热处理温度与时间对 Ni-P 层硬度的影响

① t 的单位为 min。

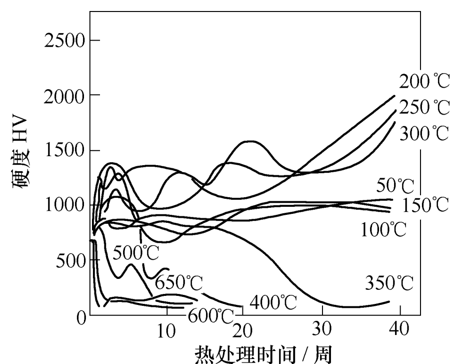


图 3-35　热处理温度与时间对 Ni-B 层硬度的影响

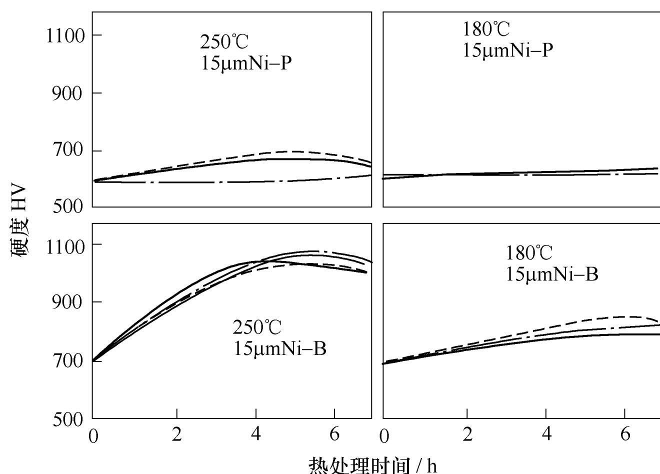


图 3-36　不同热处理温度而引起的硬度变化

注：图中不同曲线代表不同的材料。

3.5.17　如何提高化学镀镍层的硬度?

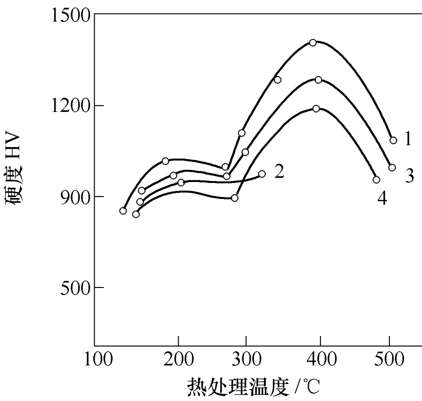


图3-37　热处理介质对镀层硬度的影响
1—浓度为30g/L的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$　2—浓度为10g/L的 NaH_2PO_2-H_2O　3—浓度为15g/L的 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$　4—浓度为5g/L的 $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$

为提高硬度可采用恰当的热处理规范：热处理温度为380～400℃，处理时间为1h。采用这种温度处理最好有保护气体或使用真空炉，以防镀层变色。这种处理规范可充分提高镀层的硬度，同时处理周期也较短。

另外，在对化学镀镍磷层进行热处理时，不仅要考虑温度的影响，还要考虑热处理介质的影响。热处理介质对镀层硬度的影响如图3-37所示。其中镀液的组成为：$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为30g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为10g/L，$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 浓度为15g/L，$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ 浓度为5g/L，pH为4.2～5.4，温度为(80±3)℃。

镀层的硬度随磷含量的增加先降低后增高。可见影响镀层磷含量的因素也影响镀层的硬度，即镀液的组分、镀液的pH值、温度，特别是次磷酸盐的浓度以及次磷酸盐浓度与镍盐浓度的比值、络合剂的种类和添加剂的数量等，对镀层的硬度都有影响。表3-12列出了镀层硬度与溶液组分、pH值、热处理温度之间的关系。

表3-12　化学镀镍层硬度与溶液组分、pH值和热处理温度的关系

试片编号	热处理温度/℃	镀液组分及工艺规范				硬度 HV
		镀液组分浓度(g/L)		温度/℃	pH	平均值
1	200 400 600 未处理	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ $Na_3C_6H_5O_7$	30 10 15	95	4.2	335 566 358 290
2	200 400 600 未处理	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	30 10	95	4.2	290 398 269 248
3	200 400 600 未处理	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ CH_3COONa	30 10 10	95	4.6～4.8	596 968 503 555
4	200 400 600 未处理	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ NaH_2PO_2 $CH_3CHOHCOOH$	20 2～3 25	95	4.2	505 899 382 460
5	200 400 600 未处理	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ $CH_3CHOHCOOH$ C_2H_5COOH	20 2 2.7 0.2	95	4.6～4.8	375 419 311 322

化学镀镍层经热处理后硬度的提高与 Ni_3P 相析出的数量和弥散度成正比。但是当

磷的质量分数超过 11%、热处理温度超过 400℃时，Ni_3P 相开始较明显地集中，减少了它在镀层中的弥散度，反而降低了镀层的硬度。

磷的质量分数为 6% ~7% 的镍磷镀层的显微硬度为 500 ~ 700HV，而磷的质量分数为 10% ~13% 的高磷镀层硬度约 500HV，只有极少硬度超出上面所列的数值。

有研究表明，低磷和很低磷的镀层，经 200℃ 处理后，变得更硬。磷的质量分数为 2.8% 的镀层热处理 2 天，硬度增加 200HV，碳的质量分数为 6.8% ~7.7% 的镀层，仅增加 100HV，而高磷镀层的硬度不变。高磷含量镀层硬度之所以变化不大，是由于它们含有较大体积 Ni_3P 相；在平衡条件下，磷的质量分数为 8% 的镀层，其 Ni_3P 的体积分数为 50%，而磷的质量分数为 15% 的镀层，Ni_3P 的体积分数为 100%。磷含量高的镀层仅 15min 以后就达到最大硬度值（约 850HV），中等磷含量的镀层在大约 1h 以后出现不太明显的最大值（约 760HV），而在这一温度下的低磷镀层随时间延长，变得软下来。

镍磷合金镀层的硬度受镀层磷含量的影响，中高磷镀层硬度随磷含量升高而升高。图 3-38 所示为不同磷含量镀层的硬度与热处理温度的关系。

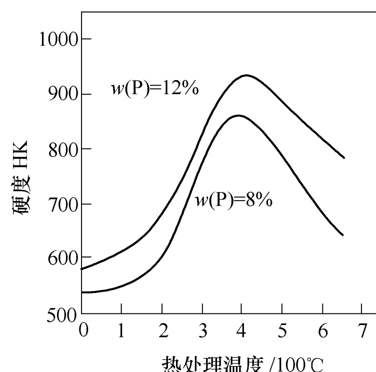


图 3-38　不同磷含量镀层的硬度与热处理温度的关系

镍硼镀层维氏硬度值大约为 700HV。镍硼镀层的硬度高于镍磷镀层，尤其是经过长时间热处理之后，而硼含量对其硬度无明显影响。

加入钼也能提高镍硼镀层的硬度。钼的质量分数为 11%、硼的质量分数为 0.3% 的合金在 600℃下热处理时其硬度可达到最大值，大约为 1000HV。

3.5.18　化学镀镍层的塑性特性是什么？

化学镀镍层的塑性较差，这是由于化学镀镍层多呈微晶结构或不定形结构，这些结构能基本上抵抗塑性形变。图 3-39 所示为镀层的应力应变示意图。

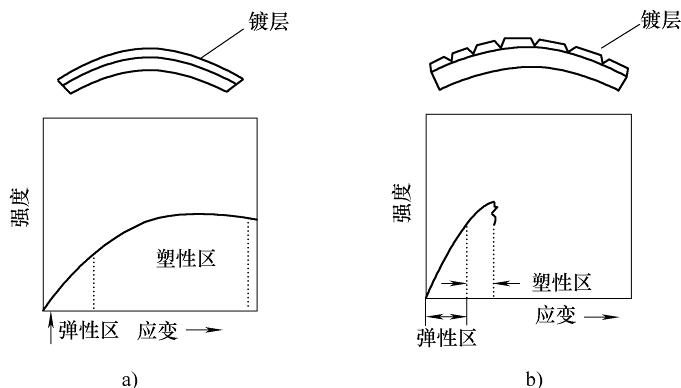


图 3-39　镀层的应力应变示意图

a）延性镀层　b）脆性镀层

在多数情况下用镀层变形的程度来评估它的适用性，因此塑性也可用断裂伸长率ε_b来定义，ε_b大于5%的镀层为塑性镀层，小于5%的镀层为脆性镀层。其关系式为

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L}{L} \times 100\%$$

式中，ΔL为断裂时长度的变化量；L为形变前的长度。

用于定量测量化学镀镍层塑性的最好技术是微型力学鼓胀试验。

镍磷镀层的塑性也如同其他许多性质一样与磷含量有关，而且在一定程度上与温度有关。化学镀镍层（磷的质量分数为11%～12%）塑性与热处理温度的关系如图3-40所示。磷的质量分数为12%的镍磷合金镀层塑性值为1%～2.5%，在300～400℃热处理时，塑性值降至0.2%左右，500℃以上时，塑性又有所提高。镍硼镀层的塑性较差，磷的质量分数为8%的镍磷镀层的塑性比镍硼镀层高得多。一般认为，镍硼镀层的塑性约为高磷镍磷镀层的1/5。镀层的塑性如表3-13所示。

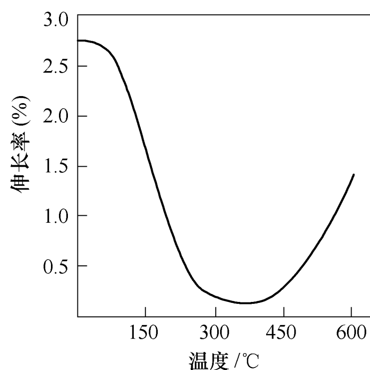


图3-40 化学镀镍层（磷的质量分数为11%～12%）塑性与热处理温度的关系

表3-13 镀层的塑性

镀层种类	厚度/μm	处理方法	应变(%)
硬铬	30		<0.01
Ni/B	50		0.05
高硬度耐磨的低磷镀层	30		0.05
	60		0.02
中磷镀层	30		0.19±0.05
	60		0.25±0.05
	30	1h,310℃	0.09
	30	1h,350℃	0.04
	30	1h,400℃	0.01
高磷非晶态镀层	30		1.08±0.40
	30	喷砂	0.32±0.10
	60		1.18±0.40
	60	喷砂	0.45±0.10

3.5.19 化学镀镍层的耐蚀性分为哪几类?

化学镀镍层的耐蚀性可分为三类：耐化学腐蚀性、耐气体腐蚀性和耐色变性。

1）耐化学腐蚀性是足够厚度且无孔的化学镀镍层在给定介质中的行为。

2）耐气体腐蚀性是指基体上的化学镀镍层，在大气条件或几种气体的腐蚀性气氛中的行为。

3）耐色变性是指镀层表面暴露在腐蚀环境中色彩及光泽度改变的行为。

众多试验结果表明，化学镀镍层本身具有优秀的耐化学腐蚀性、耐气体腐蚀性和耐色变性。

3.5.20 什么是镀层的防护性能？

镀层的防护性能指的是镀层和基体与腐蚀介质的共同作用过程。化学镀镍层的防护性直接受镀层孔隙率和镀层与基体金属在腐蚀介质中的电位差影响。通常同等厚度的电镀镍层比化学镀镍层在不同基体金属和不同介质中的电位差小。化学镀镍层与不同基体金属在不同介质中的电位差如表3-14所示。

表3-14 化学镀镍层同基体金属在不同介质中的电位差

介质	电位差/mV		
	铝	中碳钢	不锈钢
海水	450	450	[90]
充气自来水	400	650	[120]
未充气自来水	710	450	[350]
0.1mol/L HCl	320	200	[520]
0.1mol/L HNO_3	170	440	[340]
0.1mol/L NaOH	1160	[20]	[60]
含 CO_2(质量分数为3.5%)的盐水	530	430	[440]
含 H_2S 盐水	260	380	40

注：带［ ］指化学镀镍层为阳极镀层。

只有在腐蚀介质到达基体的针孔或裂纹时，电位差对化学镀镍层的影响才能发挥作用。在腐蚀电池中，化学镀镍层在多数介质中对铝和钢为阴极镀层，如表3-14中未加括号的数据所示。如果作为阳极的基体有一小块面积暴露了，那么该处的电流密度将会很高。如果化学镀镍层不连续，300mV的电位差将引发钢或铝基体的腐蚀。如化学镀镍层为阳极，则镀层发生牺牲阳极型腐蚀。实际上由于此时阳极面积很大，腐蚀速率相当低。

3.5.21 影响化学镀镍层耐蚀性的因素有哪些？

影响化学镀镍层耐蚀性的因素可以说都是通过影响镀层孔隙率和电位差而产生作用的。这些影响因素主要有：基体的成分与结构、化学镀镍层的成分与结构、腐蚀介质和腐蚀条件、镀前处理与镀后处理。

基体金属的种类不同会导致其与镀层的电位差的不同。酸洗后的基底表面越粗糙，其耐蚀性就越差，凹凸不平和毛刺对化学镀镍层起到诱发针孔生成或引起其他不均匀性的作用。另外基底材料的多相性，特别是元素由于过饱和而从固溶体合金中析出（如铅在黄铜界面析出，碳化物从钢中析出）将导致孔隙率增大。

磷含量对镀层结构影响很大，显著地影响着镀层的耐蚀性。取三种磷含量不同的试样，在3.5%（质量分数）NaCl溶液中连续8h喷雾，停16h（24h为1周期），温度为35℃，结果如表3-15所示。可以看出随着磷含量的增加出现锈迹的时间延长。表3-15和图3-41给出了腐蚀速率和磷含量的关系。

镀层厚度显著影响孔隙率，因此也影响腐蚀行为，如图3-42所示。镀液类型的不同获得的镀层的致密度也不同，从酸性镀液中得到的镀层的耐蚀性优于从碱性镀液中得

表 3-15　不同磷含量镀层的腐蚀速率及盐雾试验结果

磷含量(质量分数,%)	腐蚀电流/(mA/cm²)	盐雾试验时间/h	锈 蚀 情 况
13.753	19.9	>720	无锈迹,光泽好
11.930	31.6	720	无锈迹
8.809	56.2	<720	锈迹较多

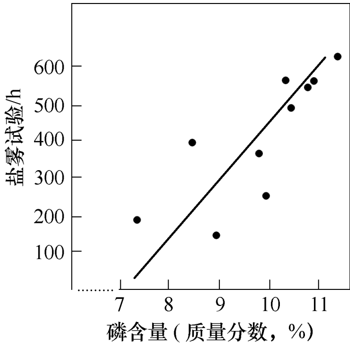


图 3-41　耐蚀性与镀层中磷含量的关系

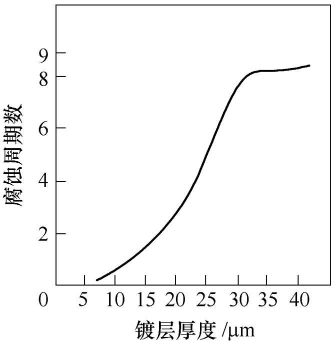


图 3-42　化学镀镍层厚度与耐蚀性的关系

到的镀层。采用中性盐雾实验可以反映在一般腐蚀环境中的腐蚀速率，但就不同介质而言，镀层的腐蚀速率有很大差别。介质 pH 值对腐蚀速率的影响如图 3-43 所示。

3.5.22　化学镀镍层耐化学腐蚀性的特性是什么？

化学镀镍层的耐化学腐蚀性是指镍磷镀层本身的耐化学腐蚀行为，因此与沉积条件、磷含量、杂质和显微组织以及介质有关。一般情况下镀层杂质（镉、铅、硫等）含量越小，磷含量越高，耐化学性腐蚀越好，如图 3-44 所示。

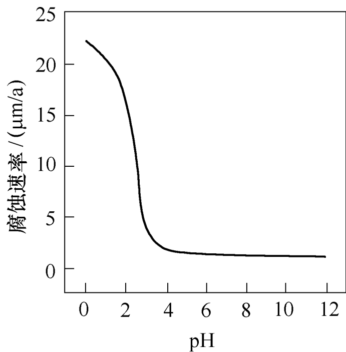


图 3-43　高磷化学镀镍层
在水中的腐蚀速率

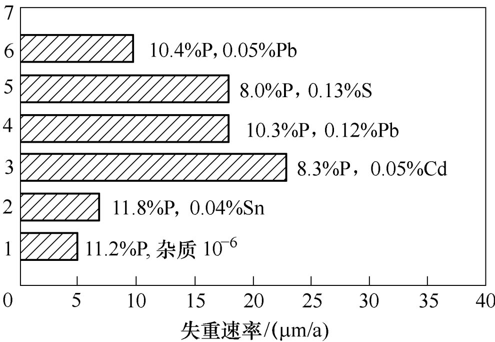


图 3-44　不同化学镀镍层在 CO_2
饱和的海水中的耐蚀性
注：图中百分数为质量分数。

化学镀镍层在不同介质中的耐化学腐蚀能力如表 3-16 所示。

热处理可改变化学镀镍层的耐化学腐蚀性，但对不同介质的影响不一样，在一些介质中耐蚀性提高，而在另外一些介质中却降低。

表 3-16　镍磷镀层（磷的质量分数为 12%）在各种介质中的耐化学腐蚀性

介质	含量(质量分数,%)	温度/℃	耐蚀性	介质	含量(质量分数,%)	温度/℃	耐蚀性
氯化钾	饱和	室温	A	硫化钠	饱和	室温	A
铁氰化钾	饱和	室温	B	天然树脂	100	50	A
氢氧化钾	2～50	室温	A	氯化镍	饱和	室温	C
氯化钙	饱和	室温	A	硫酸镍	饱和	室温	C
氢氧化钙	饱和	60	A	硝酸	2～100	室温	A
氢氧化钠	2～73	室温	A	盐酸	10	室温	D
硝酸钠	10	室温	A	硫酸	2～60	室温	D
磷酸钠	饱和	室温	A	海水		室温	A
硫酸钠	饱和	室温	A				

注：A 为腐蚀损失速率小于 2.5μm/a，B 为腐蚀损失速率小于 12.5μm/a，C 为腐蚀损失速率小于 25μm/a，D 为腐蚀损失速率大于 25μm/a。

高磷镀层的耐蚀性强于低磷镀层，镀层中不同杂质对镀层的耐蚀性也有影响。不同介质中，不同的 pH 值下镀层耐蚀性也有很大的差别，如图 3-45 和图 3-46 所示。

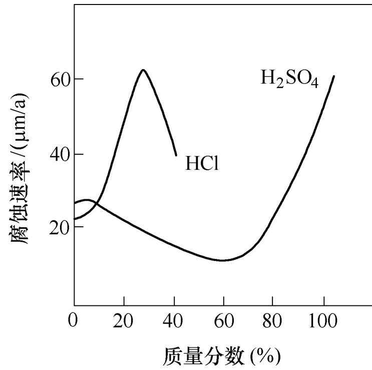


图 3-45　高 P 化学镀层在不同浓度的 HCl 和 H_2SO_4 中的腐蚀速率

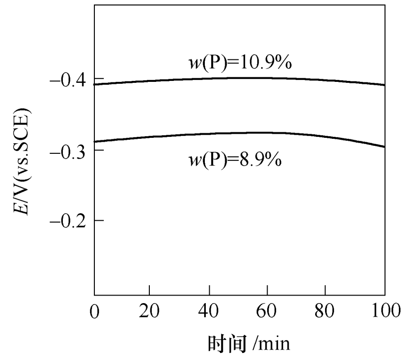


图 3-46　Ni-P 合金镀层稳定电位与时间的关系

在碱性条件下，低磷的化学镀镍磷合金镀层的耐蚀性优于高磷镀层。由表 3-17 和表 3-18 可看出，在 5%（质量分数）NaCl 及饱和 NaCl 溶液中，镍磷合金镀层的耐蚀性能依然是随磷含量的增加而增加。在 5%（质量分数）和 10%（质量分数）HCl 溶液中，由于 HCl 溶液的腐蚀能力强，只能测得磷含量较高的镀层的耐蚀性。由表 3-18 数据可知，在 5%（质量分数）HCl 中，镍磷合金镀层的耐蚀性比 12Cr18Ni9 还高出 10 倍，在 10%（质量分数）HCl 中则高出 20 倍以上。

表 3-17　镍磷合金镀层与钢铁的腐蚀电流及腐蚀速率（25℃）

试样	磷含量(质量分数,%)	腐蚀电流/(μA/cm²)[5%(质量分数)NaCl]	腐蚀速率/[mg/(a·cm²)]			
			5%(质量分数)NaCl 溶液	饱和 NaCl 溶液	气相 H_2S 溶液	液相 H_2S 介质
Ni-P	10.9	0.34	1.03	1.65	0	0
Ni-P	9.8		1.23	2.06	0	0.21
Ni-P	8.9	0.52	1.65	2.88	0.42	0.63

（续）

试样	磷含量（质量分数,%）	腐蚀电流/（μA/cm^2）［5%（质量分数）NaCl］	腐蚀速率/［mg/（a·cm^2）］			
			5%（质量分数）NaCl溶液	饱和NaCl溶液	气相H_2S溶液	液相H_2S介质
Ni-P	7.9		3.06	4.12	0.63	0.84
碳钢		631	164	169	224	232
12Cr18Ni9		0.38	1.23	2.06	1.05	1.47

表3-18 镍磷合金镀层与不锈钢在不同介质下的腐蚀速率（25℃）

试样	磷含量（质量分数,%）	腐蚀速率/［mg/（a·cm^2）］			
		5%（体积分数）HCl	10%（体积分数）HCl	88%（体积分数）甲酸	2%甲酸（体积分数）+98%乙酸（体积分数）
Ni-P	10.9	32.2	51.2	85.9	30.5
12Cr18Ni9		345	1195	252	228

表3-17中的数据表明，磷含量越高的镀层其耐蚀性越好，并且磷含量较高的镀层耐蚀性优于12Cr18Ni9。稳定电位的测量结果也与其一致，即磷含量越高的镀层，其在5%（质量分数）的NaCl介质中稳定电位越正，耐蚀性越好。

由表可知，在气相H_2S介质中，磷含量较高的镀层无腐蚀发生，当磷含量低于9.6%（质量分数）时，耐蚀性随磷含量的增加而增加，但均比12Cr18Ni9的腐蚀速率低。在液相H_2S中各种材料的腐蚀速率有所增加，但趋势和气相中相当。

由表3-18数据可看出，在85℃的甲酸介质中，磷含量为10.9%（质量分数）的镍磷合金镀层的耐蚀性是12Cr18Ni9的3倍，而在相同条件下，2%（体积分数）甲酸+98%（体积分数）乙酸介质中，磷含量为10.9%（质量分数）的镍磷合金镀层的耐蚀性是12Cr18Ni9的7倍。

3.5.23 化学镀镍层的耐色变性有什么特点？

化学镀镍层在大气条件下，由于天然腐蚀气体的作用而发生的色变，远不如电沉积金属明显，镍磷和镍硼镀层都是如此。

电镀层的表面，即使在城郊环境中，仅隔几天就变成灰色；而镍磷化学镀层外观长期可保持不变。当镀液中没有重金属和硫杂质时，化学镀镍层的耐色变性很好。工业生产中常在镀后用铬酸盐处理或用薄的有机涂层封闭，以抑制变色。与镍形成合金的磷能提供较为有效的钝化膜，相对而言镍硼层比镍磷层耐色变性差些。

化学镀层的耐色变性，一般是与它的耐化学腐蚀性密切相关的。工业生产中广泛使用简单的浸入试验来测量这一性质。常采用的方法是将化学镀镍试样室温下浸在用水稀释的1:1（体积比）的硝酸溶液中，如果在20s内就形成黑膜，镀层就被认为不耐色变。

3.5.24 化学镀镍层的耐高温腐蚀性有什么特点？

研究发现，镍磷合金在800℃温度以下有着优异的耐蚀性。对20CrMoVTiB高强钢的化学镀镍磷合金层进行周期热循环试验，该化学镀镍层15m厚，磷含量为11.4%（质量分数）。热循环实验的周期为：先在530℃加热9h，然后断电保温15h，直到炉内温度由530℃降至100℃为止。共做了60个周期的实验，结果如表3-19所示。从表3-19

中可以看出，Ni-P 合金镀层在这样的条件下具有完全抗氧化的能力。

表 3-19　镍磷合金镀层高温抗氧化性

氧化前试样重/g	氧化后试样重/g	增重/g	表面形象变化
60.3905	60.3914	+0.0009	表面镀层呈彩虹色
60.0018	62.0036	+0.0018	表面镀层呈彩虹色
60.0159	63.0172	+0.0013	表面镀层呈彩虹色

3.5.25　什么是化学镀镍层的孔隙率？影响化学镀镍层孔隙率的因素有哪些？

化学镀镍层的孔隙率是指化学镀镍层内部孔隙体积占其总体积的百分率。材料孔隙率或密实度大小直接反映材料的密实程度。材料的孔隙率高，则表示密实程度小。

化学镀镍层的孔隙率受镀层的厚度、镀液的组成、镀件的表面粗糙度、镀液的清洁度、热处理条件等因素影响。

化学镀层的孔隙率是随镀层厚度的增加而减少的。一般酸性槽沉积的镀层厚度大于 7μm，其孔隙率与电镀铜 12μm、电镀镍 15μm 的孔隙率差不多。在光洁的表面化学镀镍层达到 15μm 时，其镀层的孔隙也基本上消失了。图 3-47 所示为高磷镀层的孔隙率与厚度的关系。

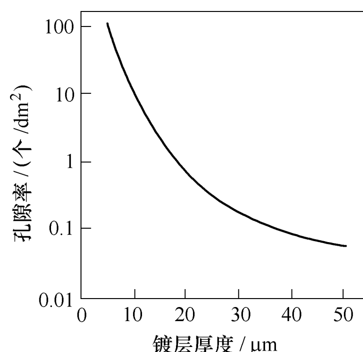


图 3-47　孔隙率与化学镀镍层厚度的关系

测定表面粗糙度 $Ra \approx 2.7\mu m$ 的 42Cr4Mo 合金钢基体上的不同厚度的化学镀镍层的孔隙率，发现当镀层厚度为 12μm 时，孔隙率为 5 ~ 20 个/dm^2，而无孔镀层厚度为 30μm。

镀液的组成不同，孔隙率也有所不同，酸性镀液沉积出的镀层就比碱性镀液沉积出的镀层孔隙率低；而以肼作为还原剂得到的镀层孔隙率要比酸性和碱性镀液中得到的镀层的孔隙率都高。对于相同基体，从弱酸镀液中获得的厚 10μm 的镍磷合金镀层的孔隙率为 50 ~ 190 个/dm^2，从碱性介质中获得的化学镀镍磷镀层孔隙率比酸性溶液的大 1.5 ~2 倍。

镀件的表面粗糙度越低，镀层越厚，其孔隙率越低。对于镀件的表面粗糙度 *Ra* 为 0.25μm 以上的，其镀层的厚度控制在 78μm。如果表面粗糙度 *Ra* 为 1μm，则镀层的厚度必须增加到 12 ~15μm；对于毛坯表面，则若想获得低的孔隙率，其镀层厚度就必须大于 25μm。而对于喷砂件表面，镀层厚度就应大于 30μm。在表面粗糙度 *Ra* 为 2.5 ~ 10μm 的钢基体上镀厚度为 8 ~11μm 的镀层，孔隙率为 6 ~7 个/cm^2，而在 *Ra* 为 0.2 ~ 1.25μm 的钢基底上同样厚度的镀层，孔隙率降至 1 ~2 个/cm^2。

镀液中的悬浮物、沉淀物等杂质，将会使镀层的结晶粗糙，增加镀层的孔隙率。因此，在化学镀镍的过程中，应采用连续过滤，随时保持镀液的清洁，减少镀层的孔隙。

化学镀镍磷合金镀层经热处理后，镀层致密性有显著的提高，从而也可减少镀层的孔隙。其原因是这种镀层在未热处理前具有无定形的结构，而经受热处理之后，有极为细小的结晶组织析出，因而变得致密。化学镀镍层经热处理后，镀层的致密度虽得到了

改善，但仍有孔隙。如果在这种镀层上涂以氧化镁薄层，并以1:1（体积比）盐酸浸蚀2min，再在镀槽中施镀15～20min，就可使孔隙大大减少，甚全消失。

3.5.26 化学镀镍层的孔隙率和防护性能有什么关系?

在许多以水为主的介质中，化学镀镍层的电位高于基体金属，属于阴极镀层，因此镀层的腐蚀实际上是点腐蚀，这与镀层的孔隙率密切相关。化学镀层的孔隙率在很大程度上决定了镀层与基底构成的结合体的耐蚀性。就化学镀层而言，其孔隙率比相同厚度的电镀镍层低。

不同镀镍层的腐蚀机理如图3-48所示。在图3-48a中，由于镀层比基体活泼，因而在含水环境中形成局部微电池时，镀层为阳极，对基底产生牺牲阳极保护作用，镀层阳离子进入溶液。图3-48b示意了化学镀镍层比基体稳定时的腐蚀机理。因为镀层比基体稳定，在形成微电池时镀层为阴极，因而在镀层有裂纹或孔隙时起不了防止基体腐蚀的作用。在海水环境中，会因镀层的裂纹或孔隙而加速基体腐蚀。图3-48a与图3-48b对比，可以看出，只要化学镀镍层完全无孔就能起到真正有效的腐蚀阻挡层的作用。而化学镀镍层之所以能成为在腐蚀环境工作的各种零件的防腐覆盖层，正是由于这种镀层致密少孔而且镀层本身也具有高的化学稳定性的原因。

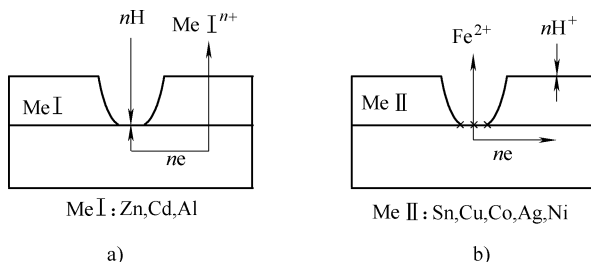


图3-48 不同镀镍层的腐蚀机理
a）镀层比基体活泼 b）镀层比基体稳定

3.5.27 基体状态对化学镀镍层耐蚀性有什么影响?

为了提高化学镀镍层的防护能力，必须保证镀层的结合力及连续性。在这一点上基体预处理显得非常重要。首先，脱脂要彻底。一般的脱脂顺序为：有机溶剂脱脂、碱性化学（电化学）脱脂、氧化镁水浆搽洗、酸液浸蚀。研究结果证明，经抛光的试片在中性盐雾试验720h之后才出现锈斑，而未经抛光的试片在试验时间达到330h时便出现锈斑。由此说明，试片基体表面越光洁，其镀层的孔隙率越低，镀层的耐蚀性越好。这是由于未经抛光的镀件表面刻痕中往往有杂质存在，使镀液中的$H_2PO_2^-$离子在镀件表面吸附困难，并使镀层不均匀，易产生局部腐蚀。

铸件或烧结的基体具有粗糙的表面，一般在化学镀镍前先电镀镍或铜，这样可以使表面均匀，且塑性较好。对于粗糙的钢表面，可用刚玉喷吹的方法进行前处理。对于多相基体材料，一般用酸浸等预处理方法使杂质显示出来，并在一定程度上除去，得到平滑均一的表面。

3.5.28 热处理对化学镀镍层耐蚀性有什么影响?

镀层热处理会使镀层结构由非晶或微晶向晶体转变，这一方面因为体积变化产生裂纹，另一方面因为晶粒的生成和变大产生大面积的晶界，使得镀层的耐蚀性下降。盐雾

实验结果说明了热处理温度与化学镀镍层耐蚀性的关系。取磷含量为 11.93%（质量分数）的镀件，分别在 600℃、400℃及 200℃加热 1h，然后自然冷却，做中性盐雾试验。试验结果如表 3-20 所示。

表 3-20　热处理后镀件的盐雾试验结果

编　　号	热处理温度/℃	试验时间/h	锈 蚀 情 况
1	600	240	出现锈斑
2	400	288	出现锈斑
3	200	720	出现锈斑、较暗
4	未经热处理	720	锈斑少，较光亮

3.5.29　影响化学镀镍层耐磨性的因素有哪些？

磨损指的是接触表面的机械损坏，可分为黏着磨损和摩擦磨损。黏着磨损是指咬合表面的黏合引起的磨损。没有任何实际表面能达到原子级光滑，总是凸凹不平，存在着高峰和低谷。当两个表面被放在一起时，接触的部分主要是那些高峰，只占总面积的一小部分。向两个接触零件提供相当轻的载荷就能产生很大的压强。一个表面相对于另一表面的水平运动可以除去高峰上的氧化物或其他表面污物。这样，两个干净表面之间紧密结合，即黏合的条件存在了。当接触面上的两种金属性能比较接近且彼此互溶时，黏合增强。横向运动可再次切断黏合。如果切断面不在原黏合处，则一部分物质从这一面黏到另一面上。这样导致的重量损失为黏着磨损，也有可能在原黏合处的两面切断产生了微粒。这些微粒与来自其他地方的微粒一样，能磨掉表面，引起第二类磨损即摩擦磨损。使表面坚硬光滑可将摩擦磨损降低。表面硬化和润滑可降低薪合磨损。如果在压力下接触面大部分都紧密连接，咬合面会咬死或黏结，导致严重破坏。选择不相似的咬合材料有助于避免黏合。

黏着磨损与摩擦磨损都与表面硬度有关。表面硬度指示了塑性变形的高峰的大小。硬度越高，变形高峰越小，所以紧密接触少，黏合与摩擦磨损也就少。坚硬的表面在原始黏合处发生断开的可能性小，磨损少。接触面的抛光也能减少磨损，因为接触面积变大，产生导致黏着的紧密接触的压强变小了。

润滑剂的作用是通过阻止紧密接触而降低摩擦和磨损。当化学镀镍层中复合了诸如氧化物、碳化物和金刚石的坚硬粒子时，这些粒子构成了主要接触面。由于这些粒子不太可能黏合，所以减少了黏合磨损。然而，如果复合粒子被拉出镀层表面，将引起摩擦磨损。复合 PTFE 总是会涂满接触表面，将通过阻止黏着和紧密接触而降低磨损。

影响化学镀镍层耐磨性的因素有很多：镀层的硬度、塑性、表面粗糙度、与基体结合力、基体硬度、镀层与和镀层接触的物体的相似性、热处理等。镀层的表面粗糙度直接影响其摩擦因数。如前所述，化学镀镍的一大优点就在于镀层均匀。在基体良好抛光的前提下可获得表面粗糙度很低的镀层，摩擦因数小，耐磨性较高。对于耐磨性镀层来说，镀层与基体的良好结合力是必不可少的。对基体硬度也有一定要求：硬基体能为化学镀镍层提供更好的支持；而在软基体（如铝）上的硬度层（如化学镀镍层）就很容易被硬而粗糙的接触面破坏，甚至穿透。

在选择耐磨性镀层时，其硬度及摩擦因数是两个重要的指标。

化学镀镍层的摩擦因数通常高于电镀铬层。表 3-21 给出了有无润滑时，磷含量为 9%（质量分数）的化学镀镍层与三种不同材料摩擦面之间的摩擦因数值。表 3-22 对镀镍磷或镍硼的轴与各种金属镀层之间的摩擦因数做了比较，同时还列出了经润滑的镀镍硼的轴的摩擦因数。显然，无润滑条件下镍磷镀层摩擦因数高，尤其是在纯铜和青铜上。从表 3-22 还可以看出摩擦因数与镀层硬度之间无直接联系。钢铁件上的化学镀镍层的摩擦因数看起来与磷含量无关。当镀层磷含量为 8% ~12%（质量分数），并经 400 ~600℃热处理后，与淬火钢之间的摩擦因数最低。

表 3-21　与几种摩擦面之间的摩擦因数

咬合表面	摩擦因数		咬合表面	摩擦因数	
	未润滑	润滑		未润滑	润滑
表面镀镍，钢	0.38	0.19 ~0.21	表面镀镍，表面镀镍	0.45	0.25
Cr，钢	0.19 ~0.23	0.12 ~0.13	Cr，Cr	0.43	0.26
钢，钢	咬住	0.2	表面镀镍，Cr	0.43	0.30

表 3-22　化学镀镍层与不同金属间的摩擦因数

金属	镀层性质		轴与镀层的摩擦因数		
	硬度　HV	表面粗糙度 *Ra* /μm	Ni-P，干	Ni-B	
				干	润滑
硬化 105WCr6	960	2.6	0.32	0.44	0.12
标准 105WCr6	310	3.0	0.37	0.43	0.13
灰口铸铁	210	2.9	0.30	0.38	0.12
硬 Cr	960	1.2	0.38	0.36	0.10
Cu 镀层	105	2.7	0.33	0.70①	0.10
青铜	200	1.0	0.26	0.65	0.09

① 表面磨去之后。

热处理可明显改变镀层的耐磨性。热处理工艺（温度、时间、介质）对硬度有很大影响。低温热处理可明显提高低磷镀层的硬度而对高磷镀层影响甚小；高温热处理使化学镀镍层的硬度下降。图 3-49 所示为镍磷镀层硬度与热处理温度的关系。图中出现一个峰值温度，且这一温度与镀层磷含量有关。镍磷镀层的硬度和磨损速率与温度的关系如图 3-50 所示。

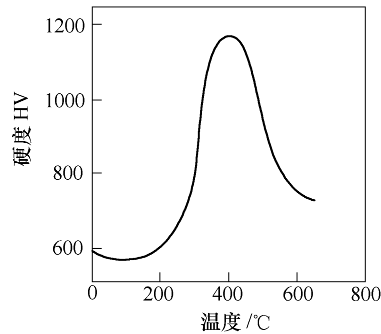


图 3-49　镍磷镀层硬度与热处理温度的关系

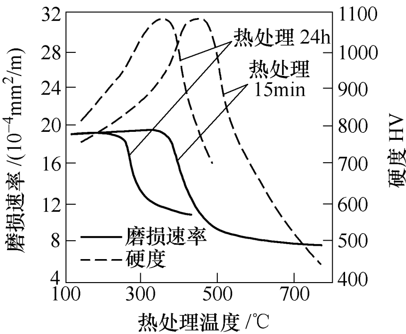


图 3-50　镍磷镀层的硬度和磨损速率与温度的关系

3.5.30 化学镀镍层的耐磨性与其他镀层的区别是什么？

耐磨镀层对比试验采用电镀硬铬、化学镀镍硼和化学镀低镍磷合金以及经过热处理的镍磷合金。表3-23为铬和磷含量为10%（质量分数）或硼含量为5%（质量分数）的化学镀镍合金的Taber（美国Taber是国际知名的生产原料试验和测量仪器的工业公司，Taber的磨耗机、硬度测试仪、剪切/刮擦测试仪等可在数分钟内得出数据）摩擦实验数据，Taber磨损的示量是在1kgf（10N）载荷下使用硬性摩擦轮，每1000转失重的质量（mg）。从表可看出，随热处理温度的提高，耐摩擦性提高了。另外，镍硼合金较镍磷耐摩擦。289℃下热处理2h的镍磷镀层得到最好的耐摩擦性，与硬铬相当。在微振磨损实验中发现，低合金钢基体上磷含量为11%～12%（质量分数）的化学镀镍层比经过热处理达最大硬度的表现要好。最小的必要厚度为25μm。

表3-23 Taber摩擦数据

镀 层	Taber 磨损值/mg	镀 层	Taber 磨损值/mg
Ni-P层	15～20	Ni-B层	8～12
Ni-P,288℃,1h	10～15	Ni-B,400℃,1h	4
Ni-P,400℃,0.25～1h	6	镀铬层	2
Ni-P,600℃,0.25～1h	4		

3.5.31 化学镀镍层的电导率有什么特性？

化学镀镍层的电导率一般为$14.7\times10^{5}\sim22.2\times10^{5}$S/m，而电镀镍层的电导率则为$13.7\times10^{6}$S/m。显而易见，化学镀镍层的导电性没有电镀镍的导电性好。要提高化学镀镍层的导电性，就必须使镀层经过一定的热处理。当处理温度为580～600℃时，化学镀镍层的导电性可达到最好程度。

化学镀镍层的电导在低电流和高电流的这两个极端相反情况下，尤其在使用高频的场合，具有重大的意义，其原因是，在高频情况下趋肤效应使绝大部分的电流流过导体的外层。

化学镀镍层的电导率随镀液pH值的不同而不同：在碱性溶液中获得的镀层，其电导率为$2.94\times10^{6}\sim3.57\times10^{6}$S/m；在酸性镀液中获得的电导率则为$1.72\times10^{6}\sim1.96\times10^{6}$S/m。

3.5.32 化学镀镍层接触电阻的特点是什么？

接触电阻是两个物理接触的导体之间产生的电阻，如下式：

$$R=\rho\frac{L}{S}$$

式中，ρ为电阻率；L为导体的长度；S为截面积。

由于化学镀镍层也是第一类导体，服从欧姆定律，因此测量导体两端的电压（U）和通过导体的电流I即可求出镀层的电阻。

其具体测量的方法为：在不导电的材料如塑料上均匀地沉积一层镀层，测得单一横截面的厚度。然后用仪器测量电压及电流。

先从基体上剥离化学镀镍层，然后裁成宽为b长略大于L的条形带，这一条带的每

一端都用一绝缘的夹头拉紧，形成电接触，分开的触点用于馈送电流和构成电位测量电路，以便于电流馈送触点的欧姆损失不包括在测量值之中。

接触电阻一般与外因有很大的关系，一是介质系统，二是镀层硬度，三是接触压力。

研究表明，磷含量为10%（质量分数）的镀层其接触电阻约为30mΩ，硼含量为7%（质量分数）的镀层其接触电阻为15mΩ。

3.5.33 化学镀镍层的磁性质有什么特点？

化学镀镍磷合金镀层的磁性能，取决于磷含量的大小和热处理温度的高低。Edward等指出，当镀层中的磷含量超过8%（质量分数）时镀层呈非磁性；而当磷含量低于8%（质量分数）时，镀层才具有磁性，但它的磁性比电镀镍层小，如表3-24所示。热处理后其磁性可提高。

表3-24 化学镀镍磷合金的矫顽磁力

磷含量（质量分数,%）	矫顽磁力/Oe		磁滞回线的角形比(B_r/B_s)	溶液成分/(mol/L)		操作条件	
				硫酸镍	$NaHPO_2$	pH	温度/℃
<0.5	14~22	—	0.92	0.2	无	7.11	92
3.0~6.0	10~20	—	—	0.12	0.19	8.0	71
3.0~6.0	50~80	—	—	0.12	0.19	9.1	71
3.5	30	60	<0.1	0.13	0.095	8.5	90
7.0	2	110	0.7	0.09	0.19	8.5	90
8.6	1.4	125	0.5	0.00	0.19	8.5	90
约9	—	325	—	0.13	0.095	8.9	71
9.6	<0.1	150	<0.4	0.04	0.19	8.5	90
10.0~17.0	0	—	<0.4	0.12	0.19	8.9	71
15.0~18.0	0	—	<0.4	0.033	0.095	8.9	82

注：1Oe=79.5775A/m。

铁、钴、镍这三种材料都属铁磁性材料，图3-51所示为铁磁材料的磁滞曲线。起初，“无磁”的铁磁材料样品的磁感应强度为B，随着磁场H的不断增强，B也随之增大，如图中虚线A_1所示，B_s称为饱和磁化率。当$H=0$时的残余B值称为“剩余磁感应”B_k。如果磁场H的方向相反，朝负的数值变化，此时，B在矫顽磁力H_c处趋于零。磁性材料有“软磁”和“硬磁”之分，这取决于H_c的大小。

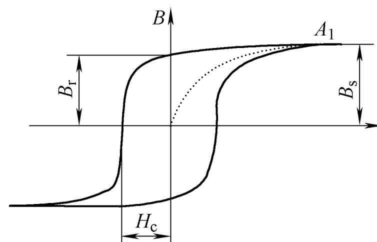


图3-51 铁磁材料的磁滞曲线

一般提高还原剂如次磷酸钠的浓度，可以使镀层铁磁性有所减少，有的甚至从$H_c=5.4$Oe降低到1.4Oe。另一方面降低主盐如氯化镍浓度也可使镀层磁性H_c由5.2Oe减至1.8Oe。

化学镀镍层的磁性能与其是否晶体结构有密切的关系。一般来说，晶体结构镀层都是强磁性的，而非晶体结构的镀层基本上无磁性。非晶体结构的高磷合金化学镀镍层由于具有很强的矫顽磁性，一般常用于记忆磁盘的钴镀层之下。而低磷的微晶体结构的化

学镀镍层矫顽磁性很低，因而常被用于退磁作用的外部磁场，这种镀层的磁性能数值是在0～80Oe变化。

化学镀镍层的残余磁通密度一般为400～600G（$1G = 10^{-4}T$）。与外磁场取消时残余的磁性成正比。而在氨基磺酸盐镀液获得的电镀镍层的残余磁通密度值却为2500～3300G。

对于非磁性化学镀镍层，一般经过300～400℃热处理后，镀层结构由非晶型转化为微晶型，因而产生了弱的磁性。其原因是热处理后，产生的顺磁性金属间化合物Ni_3P阻止了磁畴壁的运动。镀层经热处理后，其残余磁通密度也得到了提高，一般为1000～3000G。

大多数镍硼合金化学镀层，都显弱磁性，尤其对于硼含量为5%（质量分数）的镀层，已有资料表明了这一点。经热处理后，磁性有一定的回升。

3.6 化学镀镍预处理工艺

3.6.1 化学镀镍为什么要预处理？

电镀产品质量问题的80%以上都出在预处理工序，化学镀镍预处理工艺则显得更为重要。这是因为在电镀过程中工件作为阴极，而电子作为还原剂来还原金属离子获得镀层，这时可以通过调节阴极的极化度等各项参数来获得与基体结合力良好的、能在基体上进行外延生长的最初始镀层。而化学镀镍基合金采用的是化学药品作为还原剂，还原剂在具有催化活性的催化表面被氧化而放出电子。这种电子无法在电极表面被加速，因而也不具备很高的能量，所以化学镀件预处理需要获得比电镀件更为清洁、更加具有均匀活性的表面。金属表面的断面模型图如图3-52所示，从图中可以看出工件进行化学镀前经过机械加工、热加工和空气暴露后，其表面存在加工残余应力层、氧化层、油脂和污垢。只有在前处理工序中除去所有的这些表面的物质，露出基体表面，才能得到好的镀层。化学镀镍前处理也包括脱脂、酸洗、活化等工序，但其要求比电镀更为严格。

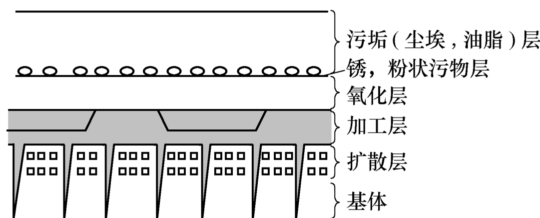


图3-52 金属表面的断面模型图

3.6.2 化学镀镍过程中如何进行有机溶剂脱脂？

有机溶剂脱脂是可皂化油和不可皂化油在有机溶剂中的溶解过程。这种方法的优点是脱脂速率快，对金属无腐蚀，工业生产中应用普遍。常用的有机溶剂有：汽油（易燃）、甲基乙基酮（易燃）、丙酮（易燃）、苯（易燃、有毒）、溶剂石脑油（易燃、不经济）、四氯化碳（有腐蚀性）。目前常使用的是氯化烃系溶剂，其中主要有三氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烷。有机溶剂脱脂对设备和脱脂方式有一定的要求。如果仅仅用蘸有溶剂的碎布擦拭工件表面，或者在盛有溶剂的大桶内将工件浸泡一下，非但达不到理想

的脱脂效果，反而会使溶解于溶剂中的污垢物黏附到工件表面上，因而最好采用浸渍→蒸气联合或浸渍→喷淋→蒸气联合脱脂方式。清洗装置的结构形式有单槽式、多槽式，此外还有喷射式和附设有链式输送机的清洗装置，如图 3-53 所示。

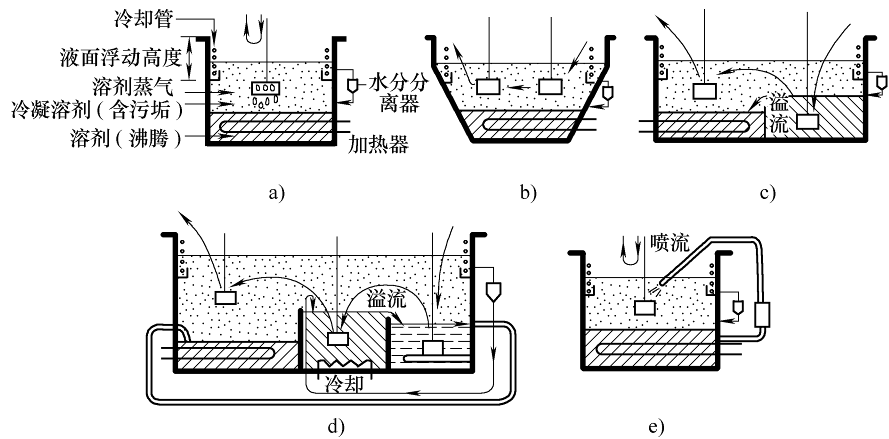


图 3-53　溶剂清洗设备示意图

a）单槽式　b）槽式平移　c）复槽式　d）三槽式　e）喷流式

3.6.3　化学镀镍碱性脱脂的内容是什么?

碱性脱脂是指用含有碱性化学药剂的处理液除去表面油污的方法。这种方法实质是靠皂化和乳化作用脱脂。当带有油污的零件放入碱性脱脂溶液中时，可皂化油与碱发生皂化反应，反应生成的肥皂和甘油都能很好地溶解于水中，所以只要有足够的碱和具有使油污表面更新的条件（溶液的运动），可皂化油就可以从零件表面完全除掉。非皂化油只能靠乳化作用脱脂，脱脂液中必须加入乳化剂，促进乳化作用的进行。乳化剂是一类表面活性剂，它在溶液中的分布是不均匀的，吸附富集在界面上，降低油液界面张力，使油与溶液的接触面积增大，使油膜变成小油滴分散在溶液中。碱性化学脱脂通常有下列组分：氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠、乳化剂和表面活性剂，其典型的溶液配方及工艺条件如表 3-25 所示。

表 3-25　碱性化学脱脂溶液配方及工艺条件

配方及工艺条件		钢铁		铜及其合金		铝及其合金		组分作用
		1	2	3	4	5	6	
组分浓度/(mol/L)	NaOH	60～80	20～40	8～12				保证皂化反应的进行
	Na_2CO_3	20～60	20～30	50～60		10～20	25～30	起缓冲作用
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	15～30	5～10	50～60	60～100	10～20	20～25	起缓冲作用，增加水洗性
	Na_2SiO_3	5～10	5～15	5～10	5～10	10～20	5～10	作为乳化剂
	OP-10 乳化剂		1～3		1～3	1～3		降低表面张力，加速脱脂
工艺条件	温度/℃	80～90	80～90	80～90	80～90	80～90	80～90	
	时间	至油除净						

3.6.4　化学镀镍电化学脱脂的内容是什么?

电化学脱脂是将工件浸入脱脂液中，并以此作为阴极或阳极进行电解而除去油污的方法。该法脱脂速率快，脱脂干净彻底，是工厂应用最为重要的一种脱脂方法。

电化学脱脂是将黏附油污的金属零件浸入电解液，使油与碱液之间的界面张力大大地降低，油膜便产生裂纹。同时，由于通电使电极极化，电极与碱液间的界面张力大大地降低，溶液对金属表面的润湿性加强，溶液便从油膜不连续处和裂纹处对油膜产生排挤作用，油膜与电极表面的接触角便大大地减少。因此，油对金属表面的附着力就大大减弱。与此同时，在电流的作用下，电极上发生电解反应，析出大量氢气或氧气，这些气体以大量小气泡的形式逸出，对油膜起到了撕裂和分散的作用，同时气泡还起到了强烈的搅拌作用，使得油污被强烈乳化，将油污除去。实际上电化学脱脂中还存在着化学脱脂过程。

3.6.5　化学镀镍电解脱脂的内容是什么?

电解脱脂包括阴极脱脂（工件作为阴极）、阳极脱脂（工件作为阳极）、交替电解脱脂（PR 脱脂）等。阴极脱脂是利用析出的氢气清脱脂污，但要求脱脂液很清洁，基体有渗氢的可能，一般仅用作非铁金属脱脂，很少用于钢件。尽管氢气大量析出，搅拌作用激烈，但表面几乎不受腐蚀，被活化的表面有利于与镀层结合牢固。阳极脱脂利用工件表面析出的氧气冲刷污物并对溶液进行搅拌，促使油污脱离表面的一种方法。阳极脱脂“析氧”不如阴极脱脂“析氢”激烈，但有不易产生氢脆的优点，也不会出现镀层夹杂，对于非铁金属可采用换向脱脂。对于锌压铸件最佳的脱脂方法，是以表面活性剂为主的稀碱性溶液中阳极脱脂 1 ~2min，脱脂后工件表面较为清洁。电解脱脂液的配方及工艺条件如表 3-26 所示，其各组分作用同化学脱脂。

表 3-26　电解脱脂液的配方及工艺条件

配方及工艺条件		钢　铁	铜及其合金	锌及其合金
组分浓度/(mol/L)	NaOH	10 ~ 20		
	Na_2CO_3	50 ~ 60	25 ~ 30	5 ~ 10
	Na_3PO_4	50 ~ 60	25 ~ 30	10 ~ 20
工艺条件	温度/℃	60 ~ 80	70 ~ 80	40 ~ 50
	电流密度/(A/dm^2)	5 ~ 10	5 ~ 8	5 ~ 7
	时间	阴极 1min 阳极 15s	阴极 30s	阴极 30s

3.6.6　如何进行化学镀镍清洁度的检验?

清洁度的检验方法有：揩拭法、水润湿法、置换镀法、荧光染料法、放射线法、椭圆对称法、反射型红外吸收光谱等。

（1）揩拭法　用清洁柔软的白纸揩拭金属表面，然后检查黏附在纸上的污染物质。使用的白纸最好是化学实验擦拭器皿用的清洁纸。对于白色残留物或白色生成物用黑色布为宜，因为肉眼检查的灵敏度不高。

（2）水润湿法　金属表面一旦附着油脂，便不能被水润湿，水润湿法是利用这一原理而进行的。水润湿法还分水滴试验法、接触角测量试验法、挂水试验法、喷雾试验

法。水滴试验法又称水珠试验法，将水珠滴在工件表面，脱脂不彻底的表面，水滴成球形，表面倾斜时会滚落下来，脱脂彻底时，水滴散布在表面呈水膜状。接触角测量试验法是指用接触角测量仪测定滴在表面上的水滴接触角的方法。接触角越小，表明脱脂程度越高。测量在恒温恒湿的室内进行，被检表面必须保持水平、无振动。挂水试验法是将被检物放入水中，然后提起，或者往表面上浇水，使水覆盖表面，观察挂水后水膜被油膜间断的状态的方法。喷雾试验法是用喷雾器向表面喷射水雾，观察挂水状态的方法。

（3）置换镀法　将钢铁件浸入呈酸性的稀硫酸铜溶液中，在钢铁裸露面有铜析出，而油污覆盖的部分因阻挡而无铜析出。

3.6.7　如何进行化学镀镍的化学酸洗？

酸洗也叫浸蚀，一般是在碱洗并用水清洗后进行的。当工件油污很少（如热轧钢件）时，多数先酸洗再脱脂。酸洗是将金属工件浸入酸或酸性盐溶液中，除去金属表面的氧化膜、氧化皮及锈蚀产物的过程。酸洗分化学酸洗和电化学酸洗。

常见金属的酸洗液组分及工艺条件如表3-27所示。酸洗常采用的酸有盐酸、硫酸、硝酸等。采用盐酸、硝酸酸洗时容易产生氮氧化物废气污染。无处理设施时不宜采用。用盐酸酸洗的优点是对金属氧化物具有较强的溶解能力，对钢铁基体溶解缓慢，对金属基体的过腐蚀危害小，酸洗后的工件表面干净；缺点是酸雾大，对设备腐蚀大。室温下盐酸浓度通常在31%（质量分数）以下。

表3-27　常用金属的酸洗液组分及工艺条件

金属	序号	盐酸	硫酸	硝酸	其　他	水	温度/℃	备注
铝及铝合金	1	1容积		1容积	NaF 9.3g/L	适量	室温	铝板
	2	65mL/L					室温	硬铝
	3	1容积		3容积		适量	室温	铝铸件
镉	1		1.5g/L		CrO_3 100g/L		室温	
	2			7.8g/L			室温	
铜及铜合金	1		1容积			9容积	52~80	
	2		125mL/L		$Na_2Cr_2O_7$ 18g/L		50~80	
	3		98g/L		$Fe_2(SO_4)_3$ 98g/L		50~80	
	4				$(NH_4)SO_4$ 120~200g/L		室温	
	5		2容积	1容积		5容积	室温	
金及金合金	1		1容积			7容积	65	
锰及锰合金	1				CrO_3 180g/L		88	
	2		3容积	10容积			室温	
	3			125mL/L	CrO_3 120g/L		室温	
镍及镍合金	1				$KMnO_4$ 22.5g/L		77~100	
	2	0.4L		3.7L	Na_2CO_3 22.5g/L	7.6L	65~74	因特镍合金
	3		98g/L		酒石酸钾钠98g/L		71~82	
	4	3.6L			$CuCl_2$ 453g	7.2L	82	蒙乃尔合金
	5		0.47L		$Na_2Cr_2O_7$ 225g	9L	室温	镍银合金
	6		22.5g/L		$Fe_2(SO_4)_3$ 22.5g/L		60	

（续）

金属	序号	盐酸	硫酸	硝酸	其　他	水	温度/℃	备注
不锈钢	1		90g/L				82	
	2	1容积	1容积		HF 1容积	7容积	54~60	
	3			0.4L	HF 0.6L	1L	52~66	
	4	5.7L		3.8L		9.5L	52~66	
	5	0.5L		3.8L	HF 1L		54~60	
钛	1			188mL/L	HF 23.4mL/L			
	2				熔融 NaOH			
锌及锌合金	1				$Na_2Cr_2O_7$ 225~300g/L Na_2SO_4 15~31g/L			
	2	94mL/L			$Na_2Cr_2O_7$ 240~600g/L			

硫酸酸洗对金属基体的溶解能力强，对铁的高温氧化皮有很好的剥蚀作用，酸雾小，但过腐蚀及氢脆危险大。其浓度控制在20%（质量分数）最为适宜，此时酸洗速率快，也避免基体发生强烈腐蚀。

硝酸是一种强氧化性酸，浸蚀能力强，处理后工件表面干净。能使碳氧化成二氧化碳气体。经常与其他酸混合后用于低碳钢、不锈钢、耐热钢、铜及铜合金等的酸洗。但对高碳钢处理后仍有积炭。酸洗时产生氮氧化物的废气污染，无处理设施时不宜采用。

磷酸在室温时对金属的浸蚀能力弱，需加热后使用，易生成磷化膜。磷酸与硫酸、硝酸、醋酸等混合常用于钢铁、铜、铝工件的光泽浸蚀。

氢氟酸对钛、铬的溶解能力强，常用于铸件和不锈钢的浸蚀，也常用10%（质量分数）的氢氟酸来浸蚀镁及镁基合金。

在酸洗过程中为了防止对钢铁件的过酸洗常常要选择使用缓蚀剂，包括磺化胨蛋白、皂荚浸出液、若丁、硫脲、尿素、六亚甲基四胺等。为防止酸雾，可加入抑制剂。

3.6.8　化学镀镍电解酸洗的内容是什么？

在酸的溶液中采用阳极、阴极、阳极阴极联合（PR）电解酸洗比单纯的浸蚀酸洗速率要快，特别是容易除去那些附着紧密的氧化皮，而且允许酸的浓度有较大的变化。阴极电解酸洗对材料腐蚀少，能保证尺寸精度，然而在电解过程中容易析氢引起氢脆，溶液中的金属杂质容易电沉积到工件表面，阴极电解工作电流密度一般在5A/dm^{2}左右。阳极电解酸洗是借助于氧气的物理冲刷作用使氧化皮脱落。同时，由于表面发生钝化还能防止腐蚀，但若工艺不当，反而会造成工件被蚀刻。此外，还具有不发生氢脆的优点。PR电解酸洗对除去不锈钢的氧化皮是有效的，但对尺寸精度高的工件不适用，阳极酸洗效率为阴极酸洗的1/2。

3.6.9　什么是化学镀镍弱浸蚀？

弱浸蚀的实质是要剥离工件表面的加工变形层以及在前处理工序生成的极薄的氧化膜（因而也称为“活化”），将基体的组织暴露出来以便镀层金属在其表面进行生长，因而不需要酸洗那样长的时间。这个工序对镀层和基体金属的结合起着重要作用。弱浸蚀的浸蚀溶液浓度低，浸蚀时间短（数秒至1min），多在室温下进行。金属工件经过弱

浸蚀后，应立即清洗并进行下一步的化学镀。

弱浸蚀可用化学法、电化学法或阴极活化法。化学弱浸蚀是把金属制品浸入稀酸（质量分数为 3% ~5% 的硫酸或盐酸）溶液中或稀的氰化钠溶液中，在短时间（0.5 ~ 1min）内将金属表面的极薄氧化膜溶解除去。电化学弱浸蚀是用浓度低些的溶液，一般在电流密度 5 ~ 10A/dm² 下进行阳极处理来溶解氧化膜或进行阴极处理使表面氧化膜还原成金属。

3.6.10　典型的化学镀镍预处理工艺流程有哪些?

典型的化学镀镍预处理工艺有以下几种：

1. 低碳钢化学镀镍预处理工艺流程

低碳钢化学镀镍预处理工艺流程如图 3-54 所示。

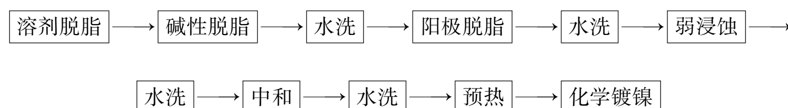


图 3-54　低碳钢化学镀镍预处理工艺流程

2. 铍铜件化学镀镍的预处理工艺流程

铍铜件化学镀镍的预处理工艺流程如图 3-55 所示。

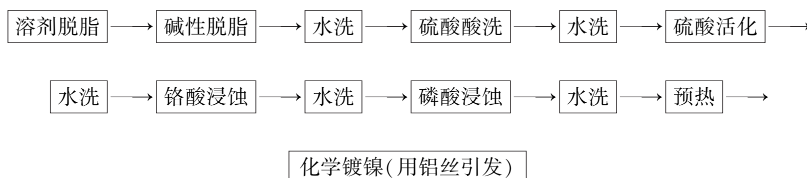


图 3-55　铍铜件化学镀镍的预处理工艺流程

3. 黄铜上的化学镀镍预处理工艺流程

黄铜上的化学镀镍预处理工艺流程如图 3-56 所示。

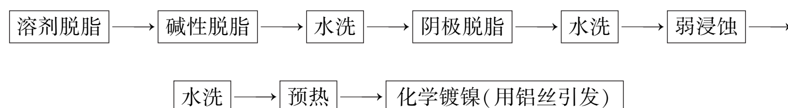


图 3-56　黄铜上的化学镀镍预处理工艺流程

4. PET 化学镀镍工艺流程

PET 化学镀镍工艺流程如图 3-57 所示。

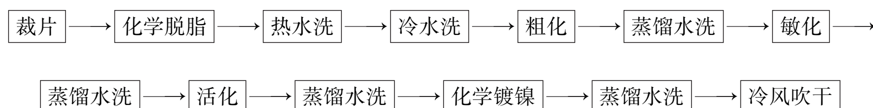


图 3-57　PET 化学镀镍工艺流程

3.7　化学镀镍后处理工艺

3.7.1　化学镀镍后为什么要进行处理?

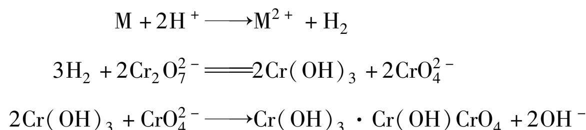
化学镀镍层除了需要进行热处理以外，一般不需要进行其他后处理，如钝化处理等，这是因为化学镀镍层本身已具有优良的抗变色能力和耐蚀性。镍磷镀层所具有的浅黄褐色调能长期保持不变，而电镀镍层仅几天就变成灰色。从酸性镀液中沉积得到的非晶态镍磷合金在各种介质中都具有优良的耐蚀性。但是在特殊情况下应对化学镀镍层进行后处理。例如当镀层孔隙率较高时，需对工件进行化学钝化和电解钝化，一方面清除孔隙中残存的有害盐类，另一方面在暴露的基体上形成有一定耐蚀性的钝化膜，从而提高其耐蚀性；当镀层为镍硼合金和低磷镍磷合金时，有时也需要对镀层进行化学钝化和电解钝化，镍硼合金晶体结构不均匀，表现有“棒状”生长的特征，这种棒状生长不完整，提供诱发腐蚀的位置。低磷镍磷合金为晶态，其耐蚀性低于非晶态镍磷合金；当希望得到超黑色镀层时，需要对化学镀镍层进行黑化处理。这种超黑色镀层适用作选择性太阳能吸收体或其他装饰性和功能性用途；化学镀镍层上还可以电镀上一层金、锡或铬，以改变其焊接性、导电性、外观或硬度等。

3.7.2　铬酸盐钝化的机理是什么?

化学镀镍层的化学钝化工艺通常采用铬酸盐工艺。

铬酸盐钝化膜是在含有活化作用的添加剂的铬酸和铬酸盐溶液里产生的。当化学镀镍层本身的耐酸性和抗变色能力不够，如镀层为镍硼合金、低磷镍磷合金或含有重金属杂质时，或镀层有孔隙时，需要进行铬酸钝化。此时，镀层金属或基体金属在铬酸盐溶液中氧化，金属离子进入溶液并释放出氢。放出的氢把一定量的六价铬还原成三价状态，金属的溶解导致金属和溶液的界面处 pH 值升高，使三价铬有可能以胶态氢氧化铬的形式沉积出来。溶液中的六价铬和金属离子吸附在胶体里参与成膜，因此铬酸盐钝化膜含有 $Cr(OH)_3$、$Cr_2(CrO_4)_3$、$NiCrO_4$、$FeCrO_4$。

钝化过程中发生的化学反应一般认为有：



$$M + 2H^+ \longrightarrow M^{2+} + H_2$$

$$3H_2 + 2Cr_2O_7^{2-} = 2Cr(OH)_3 + 2CrO_4^{2-}$$

$$2Cr(OH)_3 + CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH)CrO_4 + 2OH^-$$

钝化膜的形成与溶液的成分、pH 值、温度及处理时间有关，其中 pH 值是最重要的因素。一方面基体金属需要在一定的 pH 值条件下溶解，另一方面钝化膜的生成速率也与 pH 值有关。

3.7.3　铬酸盐钝化时钝化膜的作用是什么?

钝化膜的防护作用是因为膜层致密，从而使金属表面与腐蚀介质隔离，其次防护效果还与可溶的六价铬化合物的存在有关。当钝化膜局部破坏时，损伤点周围的表面释放出的铬酸盐使基体得到保护。铬酸盐钝化膜的厚度通常为 0.15 ~ 1.5μm，透明膜较薄，

一般不超过0.5μm，黑膜较厚，一般达到或超过1μm。

3.7.4 铬酸盐钝化的溶液由什么组成?

化学镀镍层的铬酸盐钝化溶液组成与铝、钢以及镀锌层的钝化溶液基本相同，特别是当钝化液中含有六价铬和氟离子时，可以产生很好的效果。铬酸的含量为10～50g/L，三价铬为六价铬的20%～30%，溶液中还包含有硅和有机物，操作温度为60～80℃，时间为30～120s。

钝化膜中的含量要达到一定数量。少于5mg/m^2 则达不到要求。但超过100mg/m^2 时，虽然不会对耐蚀性造成影响，但钝化膜与镀层的结合力下降，变形时容易脱落。铬含量应保持在10～30mg/m^2。

一些铬酸钝化溶液的配方和操作条件如表3-28所示。

表3-28 铬酸钝化溶液的配方及操作条件

项目	配方1	配方2	配方3
配方及操作条件	CrO_3 25g/L	CrO_3 30g/L	CrO_3 50g/L
	H_3PO_4 0.5g/L	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 10g/L	H_3PO_4 40g/L
	$(NH_4)_2SiF_6$ 0.8g/L	Na_2SiF_6 5g/L	丙二酸 20g/L
	70℃	70℃	Cr^{3+} 20g/L
	10s	7s	
钝化膜铬含量	20mg/m^2	30mg/m^2	

3.7.5 三价铬钝化的机理是什么?

由于六价铬对环境存在着严重的污染问题，为降低污染，开发了三价铬钝化工艺。

化学镀镍层在酸性条件下较难实现钝化，其主要困难是由于镀层较强的稳定性、金属Ni易吸氧自钝化，以及镀层酸性条件下易发黑等几方面的因素造成的，当pH值低于2.0时镀层极易发黑。

在碱性条件下，采用碱性三价铬钝化体系可实现对Ni-P镀层的钝化，但pH值不宜高于12.0。经碱性三价铬钝化体系钝化处理后的镀层，耐蚀性可得到明显提高，耐硝酸腐蚀能力提高10倍左右，在3.5%（质量分数）NaCl溶液中的腐蚀电流较空白可降低一个数量级。

常见化学镀镍层三价铬钝化工艺为：$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 10.0g/L，$NO_2C_6H_4SO_3Na$ 10.0g/L，$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 5.0g/L，NaOH 10.0g/L，$C_2H_8N_2$ 12.0mL/L。操作条件为：温度为60℃，pH值为11.0，时间为10min。

3.7.6 什么是无铬钝化?

尽管铬酸钝化具有耐蚀性好、工艺简单、成本低廉等优点，但是六价铬对环境的污染严重，需专门的废水处理设备，因此出现了很多无铬钝化工艺。例如，使用钼、钨、锆等化合物的钝化工艺，以降低对环境的污染。

目前应用较多的一种金属的后处理工艺，可对标准电位为－2.5～0.5V的多种金属进行钝化处理，包括锌、镉、银、铜、碳钢、铝、不锈钢、化学镀镍等。该钝化溶液含钼酸盐、磷酸盐、钛酸盐、锆酸盐、硅酸盐和铟盐中的一种或几种，pH值为1.9～2.9，

可以用简单的浸渍处理，也可以通电流电解处理，得到的钝化膜厚度为0.1～1μm。具体实例如下：

配制一种溶液，其中 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 浓度为12g/L，H_3PO_4 浓度为15g/L，pH 值为2。以化学镀镍工件作为阴极，不锈钢作为阳极。维持电压为2.5～3V，在30～40℃下通电30～50s。经此方法处理的工件的耐蚀性比未经处理的化学镀镍层提高10～20倍。

3.7.7 黑化工艺有哪几类?

金属表面黑化处理是一种用途广泛的表面处理工艺，所形成的黑色既具有装饰性又具有功能性，可用于电视机、录像机、音响的外壳和灯具的装饰、太阳能吸收装置、光学功率测量装置的光学吸收器等。

常规的黑化工艺有以下几类：黑色涂料、黑色氧化物膜、黑色铬酸盐钝化膜、黑铬、黑镍、在金属表面形成多孔膜后再染黑等。这些常规方法获得的光谱反射率通常为3%～10%，可用于一般场合。由金的超微粒子组成的黑金膜的光学反射率可低至0.5%，但它的力学性能太低，振动和摩擦时会从基体上脱落，在潮湿环境下，它会吸潮而使光学反射率升高，干燥后不能复原。化学镀镍层经适当处理后获得的黑色膜具有很高的力学强度和很低的光学反射率。

3.7.8 如何获得具有高吸收能力的黑化膜?

目前有一种可获得具有高吸收能力的黑化膜的工艺。此工艺先将金属表面粗化处理，然后进行第一次化学镀镍，获得低磷的镍磷合金镀层，再进行第二次化学镀镍，获得高磷镍磷合金镀层，最后将工件浸入含有镍离子的硝酸—硫酸溶液后即可获得预期的黑色。将干燥的工件进行适当的热处理后可提高其耐久性。

以铝基体为例，先在18%（质量分数）的硫酸溶液中进行阳极氧化，时间为45min，然后浸入质量分数为20%的硝酸溶液中，时间为8min，从而可以使表面粗糙度的值增大。清洗后的工件进行两次浸锌。第一次和第二次浸锌后分别进行化学镀镍的镀液组分及工艺条件如表3-29和表3-30所示。

表3-29 第一次化学镀镍的镀液组分及工艺条件

镀液组分						工艺条件			
$NiCO_3$	酒石酸	HF	NH_4F	$NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$	NH_4OH	温度	pH	时间	镀层厚度
10g/L	5g/L	1.5g/L	15g/L	20g/L	30g/L	60～70℃	6.6～6.8	30min	10μm

表3-30 第二次化学镀镍的镀液组分及工艺条件

镀液组分					工艺条件			
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$	苹果酸	丁二酸	硫脲	温度	pH	时间	镀层厚度
34g/L	35g/L	35g/L	10g/L	1mg/L	82～88℃	4.9～5.1	3～4h	60～75μm

工件经彻底清洗后，浸入由49%（质量分数）的浓硝酸、2%（质量分数）的硫酸、49%（质量分数）的水，另外在溶液配制好再加入0.75g/L的 $Ni(NO_3)_2$。溶液的

温度为 27 ~ 30℃，时间为 2.5min。彻底清洗后干燥，分析第二层中的磷含量为 8%（质量分数）。测得镀层的光学吸收率为 97.8% ~ 98%。

3.7.9　如何获得均匀的黑膜？

化学镀镍层黑化工艺如表 3-31 所示。该工艺是在一种含铬酸的溶液中，将化学镀镍或电镀镍磷合金的工件表面得到均匀的黑膜，这种黑化膜可用作电视机、录音机和音响设备的外壳和金属零件的外观装饰和防护。无论在高电流密度还是在低电流密度均可获得均匀的黑膜。

表 3-31　化学镀镍层黑化工艺

镀液组分				工艺条件			
CrO_3	H_2SO_4(98%)	H_3PO_4(85%)	HNO_3(65%)	阳极时间	阴极时间	温度	通电时间
10g/L	2mL/L	20mL/L	7.5mL/L	0.8s	0.2s	20 ~ 22℃	30min

注：表中百分数为质量分数。

3.7.10　如何获得超黑色膜？

金属基体经前处理后，先闪镀一层镍，然后化学镀镍，得到磷的质量分数为 7% ~ 10%、厚度为 70 ~ 80μm 的镍磷合金镀层，分别经过 1∶1（体积比）HNO_3 溶液的第一次刻蚀和 $NaNO_3$ 浓度为 400g/L，H_2SO_4 浓度为 552g/L 的溶液的第二次刻蚀，二次酸蚀后得到超黑色膜。具体工艺如下：

工件→三氯乙烯脱脂→化学脱脂（50 ~ 60℃）→水洗→1∶1（体积比）HCl 活化→闪镀镍化学镀镍（90℃，3h）→水洗→第一次酸蚀刻（50℃，30s）→水洗→第二次酸蚀刻（50℃，30s）→水洗→干燥。

上述方法获得的超黑色膜很稳定，抗机械振动、抗擦拭、抗潮湿性能优越，膜厚约为 20nm。将黑化后的工件置于温度为 85℃，相对湿度为 85% 的环境中 200h、500h、1000h，其光谱反射率仅仅增加到 0.2%（原来低于 0.2%）。用扫描电镜观察了经酸蚀刻后的黑膜表面，表面分布着相互不通的直径为（1 ~ 6）$\times 10^{-3}$μm 的锥形孔。该方法是目前获得黑度最高的装饰性和功能性膜的工艺。

3.7.11　化学镀镍层上的电镀的机理是什么？

在化学镀镍层上可以镀铬、镀金、镀锡或镀银以改善其耐蚀性、焊接性及外观。由于化学镀镍层是导电的，在它上面进行电镀毫无问题。刚刚化学镀镍后的工件经清洗后可以不经任何中间处理直接进行电镀。如果化学镀镍表面已经干燥，则在电镀前应进行脱脂处理，然后再进行预镀瓦特镍。

脱脂后的工件浸入上述溶液中几分钟，然后通电，电流密度为 2 ~ 4A/dm^2，时间 2 ~ 6min，然后再镀其他金属。也可进行硫酸电解处理：将脱脂后的工件浸入 20%（质量分数）的硫酸溶液中，先阳极电解 5s（3.5V），然后阴极电解 30s（4.0V）。在氟硼酸盐溶液中进行短时间阳极电解处理也是一种好的活化方法，但处理时间要短，以免过度腐蚀。可采用标准镀铬工艺和常规的酸性镀锡工艺、氰化物镀银工艺、氰化镀金工艺进行化学镀。

3.8　以次磷酸盐为还原剂的酸性化学镀镍液

3.8.1　化学镀镍工艺的内容和分类是什么？

化学镀镍工艺包括以下一些内容：镀液的组分及其浓度，操作温度及 pH 值。化学镀镍的工艺决定了镀层的沉积速率、磷含量及性能。按操作温度分可将镀液分成高温镀液（85～95℃）、中温镀液（65～75℃）、低温镀液（50℃以下）。按 pH 值分又可将其分为酸性镀液和碱性镀液。按其使用的还原剂又可大致地分为四种：次磷酸盐型、硼氢化物型、肼型、氨基硼烷型。按获得的镀层磷含量（质量分数）可将镀液分为高磷型镀液（9%～13%）、中磷型镀液（5%～9%）、低磷型镀液（0.5%～5%）和超低磷型镀液（<0.5%）。最常用的是次磷酸盐为还原剂的酸性高温化学镀镍液，常称为普通化学镀镍液。

3.8.2　镍盐对化学镀镍层性能有什么影响？

镍盐对化学镀镍层性能的影响如表 3-32 所示。

表 3-32　镍盐对化学镀镍层性能的影响

镍盐	沉积速率/(μm/h)	钯稳定性/s	pH 值改变量	抗硝酸性	硬度 HK100	磷含量（质量分数,%）
$NiSO_4$	19	12	-0.3	好	580	7.3
$NiCl_2$	19	12	-0.3	暗的	550	5.8
NiF_2	16	12	-0.1	极好的	650	8.3
$NiBr_2$	15	150	-0.2	暗的		
NiI_2	3	600	0	暗的		
甲酸镍	16	12	0	好		
醋酸镍	16	12	-0.1	发黑		8.8
氨基碳酸镍	18	12	-0.2	好		
碳酸镍	16	20	-0.3	暗的		5.8
氟硼酸镍	15	15	-0.3	暗的		8.0
硼酸镍	23	12	0	好		5.5

3.8.3　化学镀镍液中常用的镍盐有哪些？

最常用的镍盐有硫酸镍和氯化镍两种。由于硫酸镍的价格低廉，且容易制成纯度较高的产品，被认为是镍盐的最佳选择。有些配方中也加入氯化镍，然而由于氯离子的活性高，对于有可能被腐蚀的工件，如铝及铝合金和铁合金件上，化学镀镍时一般不使用氯化镍。

醋酸镍也是镍离子的提供源，并且对镍液的使用性能及镀层质量都有所提高，但价格比较昂贵，所以较少使用。

次磷酸镍是镍离子最为理想的来源。因为使用次磷酸镍不但可以避免硫酸根离子的存在，并且在补加镍盐时，能使碱金属离子的累计量达到最小值。如能解决其在制备过程中遇到的问题，使用这种镍盐将极大地改善镀液的性能。

3.8.4 镍离子浓度与沉积速率的关系是什么?

镀液中镍离子浓度不宜过高，镀液中镍离子过多会降低镀液的稳定性，容易形成粗糙的镀层，甚至可能诱发镀液瞬时分解，继而析出海绵状镍。镍离子与次磷酸盐浓度的最佳摩尔比应在0.4左右。

一般而言，随镍盐浓度的升高，化学镀沉积速率加快。主盐浓度过低，化学镀镍磷合金的镀速较低，影响化学镀的效率。而主盐浓度过高时，镀液中镍离子过多，沉积速率过快，降低镀液的稳定性，容易形成粗糙的镀层，甚至可能诱发镀液瞬间分解，容易在溶液中析出海绵状镍。镍离子与次磷酸盐的最佳摩尔比范围为0.3~0.45。

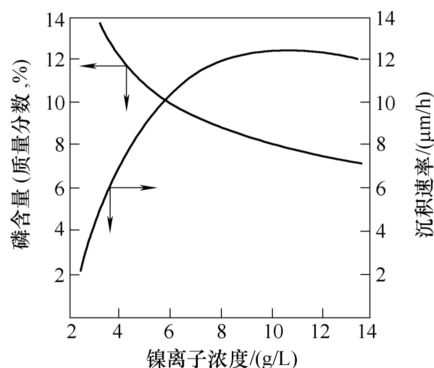


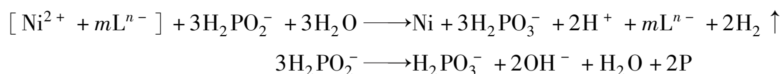
图3-58 镍离子浓度对镀层的磷含量及沉积速率的影响

镍离子的浓度与镀速及镀层中的磷含量都有密切关系，在酸性镀液中镍离子浓度对镀层的磷含量及沉积速率的影响如图3-58所示。镍离子浓度较低时，沉积速率随浓度升高而上升，达到一定浓度后，沉积速率不再改变。其浓度应控制在8~12g/L，这时沉积速率最高，且镀层中磷含量也比较稳定。

3.8.5 化学镀镍液中还原剂的作用是什么?

还原剂是化学镀镍液的主要成分，它能提供还原镍离子所需要的电子，在酸性镀镍液中采用的还原剂主要为次磷酸盐。

次磷酸盐在镀液中反应如下：



$$[Ni^{2+} + mL^{n-}] + 3H_2PO_2^- + 3H_2O \longrightarrow Ni + 3H_2PO_3^- + 2H^+ + mL^{n-} + 2H_2\uparrow$$

$$3H_2PO_2^- \longrightarrow H_2PO_3^- + 2OH^- + H_2O + 2P$$

在一定范围内镍沉积的反应速率与次磷酸的浓度成正比，因而次磷酸的浓度直接影响着反应的沉积速率，这对我们设计配方选用次磷酸的浓度的时候是很重要的基础数据。然而影响沉积速率的并不仅仅是次磷酸的浓度，只有在镀液的pH值能够稳定在一定范围内的情况下次磷酸浓度对沉积速率的影响关系才能清楚地观察到，这种关系如表3-33所示，从表中可以看出，在含醋酸钠10g/L的溶液中，次磷酸钠浓度从10g/L升高到40g/L，沉积速率并未改变。可是，在含醋酸钠20g/L的溶液中，次磷酸盐的浓度从10g/L提高到20g/L时，镀速剧烈增加。而次磷酸盐的浓度在20g/L以上时，沉积速率增加缓慢。

在含醋酸盐溶液中，镀速与$n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$的关系如图3-59所示，可以看出次磷酸盐的浓度应该在0.15~0.35mol/L之间；Ni^{2+}与$H_2PO_2^-$的最佳摩尔比应保持在0.25~0.6，最好在0.3~0.45，一旦Ni^{2+}与$H_2PO_2^-$的摩尔比降到低于0.25，得到的镀层是带褐色的，比值升高，镀层磷含量下降，而当比值高于0.6时，镀速变得很慢，效率降低。

表 3-33　沉积速率与次磷酸钠浓度的关系

次磷酸钠浓度/(g/L)	当醋酸钠浓度为 10g/L 时		当醋酸钠浓度为 20g/L 时	
	沉积速率/(μm/h)	外观质量	沉积速率/(μm/h)	外观质量
10	16.7	光亮	8.8	无光泽,有条纹
20	16.6	光亮	20.7	光亮
30	14.3	光亮	24.5	光亮
40	15.5	光亮	24.0	光亮
50	15.0	光亮	23.4	光亮

注：工艺规范为 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 25g/L，pH = 5，温度 90℃。

图 3-60 所示为镀液的次磷酸盐浓度对镀层的沉积速率和磷含量的影响。

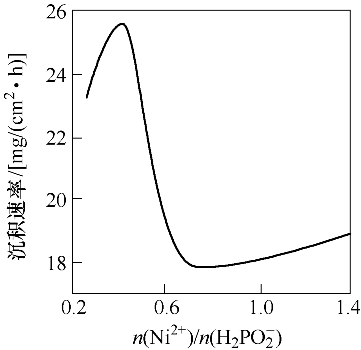


图 3-59　在含醋酸盐溶液中，镀速与 $n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$ 的关系

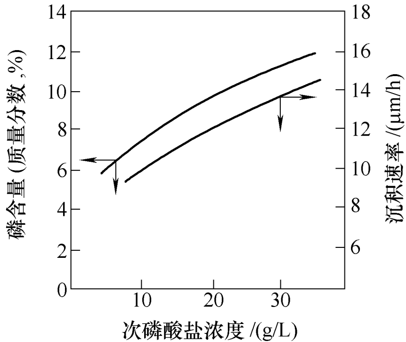


图 3-60　镀液的次磷酸盐浓度对镀层的沉积速率和磷含量的影响

3.8.6　如何控制镀液中亚磷酸根离子浓度？

每还原 1mol 镍离子，就有 3mol 的亚磷酸根离子产生。若想反应继续进行，就必须补加次磷酸盐，这样势必使亚磷酸根离子在溶液中不断积累。当亚磷酸根离子浓度达到 30g/L 时，将迅速降低化学镀镍的沉积速率。亚磷酸根离子还会与溶液中的镍离子生成溶解度很小的亚磷酸镍沉淀，使镀液浑浊，镀层粗糙无光，甚至催化镀液，发生瞬时分解。因此，控制镀液中亚磷酸根离子浓度是十分必要的。在初形成亚磷酸镍的溶液中加入含羟基的羟基酸如乳酸或羟基乙酸，可较有效地阻止亚磷酸镍的生成（其允许量见图 3-61）；当亚磷酸根离子浓度达到不能用络合剂阻止亚磷酸镍的生成时，只好报废镀液或用电透析处理。

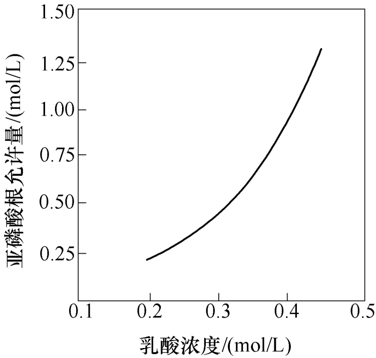


图 3-61　乳酸浓度与亚磷酸根允许量之间的关系

3.8.7　缓冲剂的作用是什么？

试验表明，每消耗 1mol/L Ni^{2+} 的同时，生成 3mol/L 的 H^+，也就是说，在 1L 的镀

液中，如果消耗5.4g/L的$NiSO_4 \cdot 7H_2O$，就会生成0.06mol/L的H^+。如果不考虑其他因素的影响，只考虑生成的H^+，由此将导致溶液的pH值下降到1.22。

缓冲剂的主要用处是维持镀液的pH值，防止化学镀镍时由于大量析出氢离子所引起的pH值下降。通过电位-pH可以得出这样的结论：①当$pH<3.8$时，反应将会终止，这是由于氢离子与镍离子发生竞争放电的结果，使得离子无法被还原；②当$pH>6.0$时，在镍离子未被络合的条件下，Ni^{2+}将发生水解，自发地生成$Ni(OH)_2$沉淀，使得反应无法进行下去。这样通常将pH值控制在3.8~6.0，但是，实际生产过程中沉积速率处于相当重要的地位。目前大量采用的酸性镀镍体系的pH值控制在4.8~5.4。

3.8.8　如何建立一个缓冲性能良好的缓冲体系?

评价一个体系的缓冲性能的好坏的标准是通过缓冲容量来表示的。体系的缓冲容量越高，那么体系的缓冲能力就越好，并且缓冲容量也是指导选择缓冲溶液体系的重要参数。

缓冲容量β的数学定义为

$$\beta=\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{dpH}}=-\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{dpH}}$$

该式的意义是指使1L溶液的pH值增加dpH单位时，所需强碱的物质的量db，或使1L溶液的pH值降低dpH单位时，所需强酸物质的量da。

对于酸性镀液体系而言，即以$HA\text{-}A^-$混合物形式组成的缓冲溶液，缓冲容量的解析式为

$$\beta=2.303\left[[H^+]+[OH^-]+\frac{c_{总}K_a[H^+]}{([H^+]+K_a)^2}\right]$$

式中，K_a为弱酸HA的离解常数；$c_{总}$为缓冲组分$HA\text{-}A^-$的总浓度。

当组成缓冲溶液的弱酸不太强又不太弱时，$[H^+]$和$[OH^-]$均较低。则上面的式子可以简写为

$$\beta=2.303\frac{c_{总}K_a[H^+]}{([H^+]+K_a)^2}$$

将上式分子、分母同时除以$[H^+]^2$得

$$\beta=2.303\frac{c_{总}\dfrac{K_a}{[H^+]}}{\left(1+\dfrac{K_a}{[H^+]}\right)^2}$$

因为$K_a/[H^+]=[A^-]/[HA]$，将其代入上面的式子得

$$\beta=2.303\frac{c_{总}\dfrac{[A^-]}{[HA]}}{\left(1+\dfrac{[A^-]}{[HA]}\right)^2}$$

上式即为缓冲容量和组分比的函数关系式，将 $[A^-]/[HA]$ 设 x，方程化为

$$\beta = 2.303\frac{c_{总} x}{(1+x)^2}$$

两边同时对 x 求导：

$$\beta' = 2.303c_{总}\left[\frac{(1+x)^2 - 2(1+x)x}{(1+x)^4}\right]$$

$$= 2.303c_{总}\left[\frac{1-x^2}{(1+x)^4}\right]$$

$$= 2.303c_{总}\left[\frac{1-x}{(1+x)^3}\right]$$

可见，当 $x=1$ 时有最大值，即 $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]} = 1$ 时，β 取最大值。

由此可以得出结论：

1）$c_{总}$ 值越大 β 越大，即缓冲溶液的总浓度越高，缓冲容量越大。但是，当缓冲溶液中的缓冲剂浓度提高时，它也会对主盐产生络合作用，这样将会降低反应速率，通常选择缓冲剂的浓度在 15～20g/L 的范围内。

2）$\frac{K_a}{[H^+]} = 1$ 时，β 取最大值，也就是当缓冲液中 HA 的 $\lg K_a$ 值，恰好在要求的 pH 值范围内缓冲性能最好。

3）$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 1$ 时，β 取极大值，也就说当缓冲体系中，HA 与其盐的平衡浓度的比值为 1 时，缓冲能力最强。

缓冲能力范围在 $pK_a \pm 1$ 内时是有效的，并且在 $pK_a \pm 0.5$ 范围内最佳。一般镀液的 pH 值在 5.1 时是很理想的，这就要求 $pK_a = 5.1$ 是对体系最为有利的。pK_a 的值受溶液温度的影响较大，这就要求尽可能以溶液工作温度下的 pK_a 为依据。

3.8.9 如何选择合适的缓冲体系？

化学镀镍必须在一定的 pH 范围内进行，这是通过电位-pH 图得出的最重要的数据。酸性镀液体系要求 pH 值控制在 3.8～6.0，碱性镀液体系要求 pH 值控制在 8.0～10.0，因此，依据这一标准，可以在表 3-34 的体系中选取合适的缓冲体系。

表 3-34 目前常用的缓冲体系及其电离常数

缓冲体系	酸	分子式	温度/℃	级数	pK_a	缓冲范围
甘氨酸 + HCl	甘氨酸	NH_2CH_2COOH	50	1	2.319	1.1～3.4
柠檬酸 + Na_2HPO_4	柠檬酸	$C_3H_4OH(COOH)_3$	50	1	3.097	2.2～8.0
				2	4.745	
				3	5.482	
邻苯二甲酸氢钾 + HCl	邻苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	60	1	3.027	2.2～3.8
				2	5.542	

（续）

缓冲体系	酸	分子式	温度/℃	级数	pK_a	缓冲范围
邻苯二甲酸氢钾 + NaOH	邻苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$				4.0～6.2
硼砂 + 琥珀酸（丁二酸）	丁二酸	$C_3H_4(COOH)_2$	50	1	4.186	3.0～5.8
				2	5.68	
硼砂 + KH_2PO_4	H_3PO_4	H_3PO_4	25	1	2.12	5.8～9.2
				2	7.2	
				3	11.36	
HAc + NaAc	HAc	CH_3COOH	60	1	4.812	3.8～5.6
Na_2HPO_4 + KH_2PO_4	H_3PO_4	H_3PO_4				5.3～8.0
H_3BO_3 + 硼砂	H_3BO_3	H_3BO_3	25	1	9.24	6.8～8.4
				2	12.74	
				3	13.8	
H_3BO_3 + NaOH	H_3BO_3	H_3BO_3				8.2～10.0
甘氨酸 + NaOH	甘氨酸	NH_2CH_2COOH				9.0～13.0

3.8.10　络合剂的作用是什么？

当pH值大于6的时候，假如溶液中不存在与镍离子络合的络合剂，镍离子不可避免要发生水解，生成氢氧化镍沉淀，为了使镀液稳定，在化学镀镍溶液中通常选用有机酸及其盐作为络合剂。

络合剂的作用主要是与镍离子进行络合降低游离镍离子的浓度，提高镀液的稳定性。加入络合剂后，由于大部分镍离子与络合剂结成复杂的络离子，因而避免了亚磷酸镍沉淀的出现。随着络合剂浓度提高镀液中亚磷酸盐的溶解度也提高。由于大部分络合剂都是有机弱酸，因此这些络合剂往往还有缓冲性能，能够稳定镀液的pH值。络合剂通常并不参与反应，一般仅有带出损耗，化学镀进行一段时间后要补充络合剂。

3.8.11　选择络合剂时有哪几项原则？

由于镍与络合剂形成络合物的稳定常数不同，因此它在催化的表面获得电子而沉积出来所需要的能量也相应不同。例如，次磷酸可以还原镍氨络离子，但不能还原镍氰络离子，这是因为镍氰离子过于稳定，还原镍离子所需要的能量过高的缘故。因而在选择络合剂的时候要遵循以下原则：

1）在溶液工作的pH值与温度范围内，络合剂都能够稳定存在，不发生分解与缩合反应。

2）在镀液工作的条件下，络合剂与镍离子形成的络合物稳定性适中，既能够保证被次磷酸还原又能保证镀液有相当的稳定性。

3）络合剂的毒性要低，添加量要小，废水处理要容易。

4）选择成本低廉的络合剂。

3.8.12　常用的络合剂有哪些？

化学镀镍常用的络合剂有乙醇酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、丙酸、甘氨酸、琥珀酸、氨基醋酸等。一般不采用碳链过长的有机酸作为络合剂，因为它们会形成不溶性的镍盐。络合剂中羧基、羟基、氨基是配位体。因为羧基和羟基中的氧原子和氨基中的氮

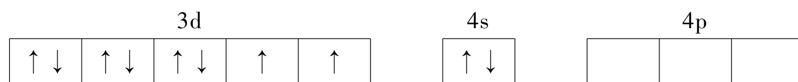
原子都有孤对电子可以占据 Ni^{2+} 的空轨道，形成螯合物。化学镀镍常用络合剂的稳定常数如表 3-35 所示。

表 3-35　化学镀镍常用络合剂的稳定常数

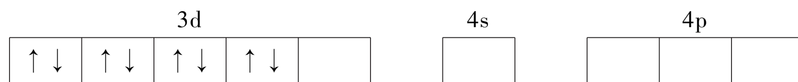
络　合　剂		稳定常数及累积稳定常数
O—配位	醋酸 CH_3COOH	K_1　1.43
	乳酸 $CH_3CHOHCOOH$	K_1　1.59；K_2　1.08；K_3　0.3；β_2　1.89
	草酸 $(COOH)_2$	β_2　7.64
	丙二酸 $CH_2(COOH)_2$	K_1　3.30
	苹果酸 $C_2H_3OH(COOH)_2$	$K(Ni^{2-}+H_2L=[NiH_2L^{2-}])$　1.83
	酒石酸 $(CHOH)_2(COOH)_2$	β_2　5.42
	柠檬酸 $COHCOOH(CH_2COOH)_2$	K_1　5.40
	水杨酸 $C_6H_4OHCOOH$	K_1　8.41；K_2　7.04
S—配位	硫醇醋酸 $CH_2SHCOOH$	K_1　6.2；β_2　13.0；β_3　15.0
N—配位	氨 NH_3	K_1　3.0：β_2　5.18；β_3　6.82；β_4　7.98
	肼 H_2NNH_2	K　3.18
	三乙醇胺 $(HOCH_2CH_2)_3N$	K_1　2.27；β_2　3.09
	氨基醋酸(甘氨酸) NH_2CH_2COOH	K_1　6.2；K_2　11.0
	丙氨酸 CH_3NHCH_2COOH	K_1　4.46；β_2　7.84；β_3　9.55
	丁氨二酸 $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	K_1　7.14；K_2　5.20
	氨基二乙酸 $HN(CH_2COOH)_2$	K_1　5.8；K_2　3.4
	α-氨基丙乙酸 $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	K_1　7.14；K_2　5.20
	乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$	K_1　6.98；K_2　5.81；K_2　3.66
	乙二胺四乙酸 $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$	K_1　6.98；K_2　5.81；K_3　3.66

3.8.13　镍原子如何形成络合物？

镍原子的价电子结构为



在化学反应时它失去 $4s^2$ 电子而形成 Ni^{2+}。在形成络合物时，如果配位体提供电子对的能力较强则 3d 轨道会让出一个空轨道，电子构型变为



这样，一个 3d 空轨道与一个 4s 空轨道和两个 4p 空轨道能接受 4 对孤对电子形成 4 个配键，此时 Ni^{2+} 的配位数为 4。这种由 $3d4s4p^2$ 杂化轨道形成的络合物属于内轨型络合物，其稳定性较强。如果配位体给电子能力较弱，则 3d 轨道不可能接受电子对，此时 4s 空轨道，3 个 4p 空轨道和 2 个 4d 空轨道接受孤对电子形成 sp^3d^2 杂化轨道，形成

6个配键，此时 Ni^{2+} 的配位数为6，它属于外轨型络合物，稳定性较差。硫酸镍溶于水中时，水分子中的氧原子含有孤对电子，填充到 Ni^{2+} 的空轨道中形成配位键，形成的水合镍离子可看作水和镍离子形成的络合物 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$。

3.8.14 什么叫螯合物？

含有2个以上配体的有机酸，如羟基羧酸、氨基羧酸、多羧酸等作为络合剂时，镍离子有可能与它们的一个分子中的两个配体生成配位键，使络离子具有环状结构，这种络合物称为螯合物，又叫内络合物。例如，镍离子与柠檬酸中的羟基和羧基同时生成配位键即生成螯合物，螯合物通常较稳定。

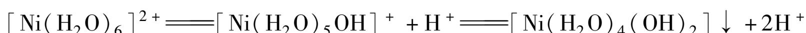
3.8.15 溶液的pH值对镍离子和络合剂在镀液中的存在形式有什么影响？

镍离子与络合剂在镀液中的存在形式还受溶液的pH值的影响。在通常状况下，镍离子以 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 离子的形式存在。镀液中加入络合剂后，当与镍络合的络合剂并没有完全占有水分子的位置时，这时络合剂与水分子是镍离子形成络合物的双络合剂，其稳定性随络合剂的种类、所占有的位置、水分子参与配位体的多少而不同。这种金属与水的水合络离子在水溶液中呈酸性：



$$[M(H_2O)_a]^{n+} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{a-1}(OH)]^{(n-1)+} + H^+$$

当 $pH \geq 5.0$ 时，溶液中的 OH^- 可取代 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 离子中的水配体，同时羟基化的碱式镍盐将沉淀出来。



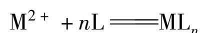
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_5OH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_4(OH)_2]\downarrow + 2H^+$$

镍离子的局部螯合增加了其水解难度，使其可以在较高的pH值不沉淀出来，然而随着pH值的提高，经常发生质子从络离子中的水分子离解出来，这将会导致镍离子的进一步水解，为了使镍离子稳定下来就必须和络合剂形成高配位的络合物。

镍的柠檬酸络合物的稳定常数比镍的乳酸络合物的稳定常数大一个数量级，所以在柠檬酸盐溶液中，镍的沉积速率比相同条件下乳酸盐溶液中镍的沉积速率慢。

3.8.16 镍的存在形式与溶液的pH值有什么关系？

镍的沉积速率与镍络合物离解出游离镍离子的速率成比例，也即沉积速率与稳定常数成反比，稳定常数越大，络合物离解速率越低，沉积速率越小。络合剂作为电子的施主对 H^+ 有亲和力，与 H^+ 缓冲剂的作用颇为相似，所以有时也把络合剂看作金属缓冲剂。把络合剂加入到含有游离金属离子 M^{2+} 的溶液中，将建立如下所示的平衡：



$$M^{2+} + nL \rightleftharpoons ML_n$$

式中，L表示络合剂。

总稳定常数

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M^{2+}][L]^n} = \frac{1}{K_n}$$

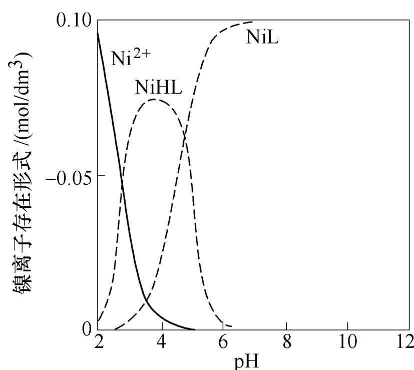


图3-62 镍的存在形式与pH值的关系

随着 pH 值的升高，游离金属离子浓度将降低，所以一般化学镀镍工艺中 pH 值都保持在4.5～6.0。在此范围内，络合剂将会更有效。镍的存在形式与 pH 值的关系如图3-62 所示。

3.8.17　络合剂的种类和浓度对化学镀镍沉积速率有什么影响？

络合剂的种类和浓度影响化学镀镍的速率，当化学镀镍溶液中存在少量络合剂时，化学镀速率随着络合剂浓度的提高而增加，镀速与浓度的变化曲线存在一个最大值，达到最大值以后，络合剂浓度继续提高，镀速降低。其原因是浓度低时，络合剂在催化表面上吸附量少，加速了沉积反应。浓度高时，因吸附量增大，弱化了反应。还有一种观点认为是络合剂的缓冲行为加速了反应，认为当镍离子存在不饱和位时，即当镍离子只有部分络合或螯合时，才出现最大速率。由于部分络合的镍离子保留着游离的水化镍离子的某些特性，并认为在浓度达到最大镀速以前，缓冲作用是各络合剂的主要作用。达到最大值后速率随浓度提高而降低是由于游离 Ni^{2+} 减小的缘故。不同络合剂的最大速率不相同的原因是络合物的稳定常数不同，游离 Ni^{2+} 浓度的不同。图3-63 所示沉积速率各种有机酸浓度的关系。

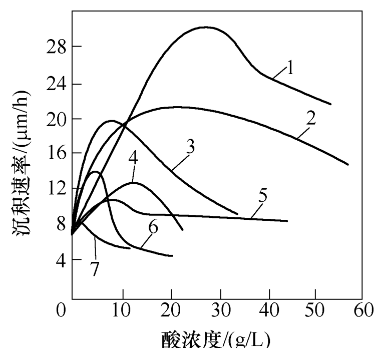


图3-63　镀速与各种有机酸浓度的关系

1—乳酸　2—羟基乙酸　3—丁二酸　4—水杨酸　5—甘氨酸　6—邻苯二甲酸　7—酒石酸

3.8.18　各种络合剂对沉积速率的影响有哪些？

络合剂为乳酸时，其沉积速率最大，但是从此溶液中所获得的镀层比较粗糙，镀液使用寿命也比较短。络合剂为羟基乙酸时，其沉积速率比乳酸作为络合剂的镀液低，但是镀层比较光滑，溶液的使用寿命也比较长。存在的主要问题是沉积速率不稳定，会随反应进行时间的延长而降低。使用柠檬酸盐作为络合剂时，其沉积速率很慢，但溶液非常稳定。当向这种镀液中加入四硼酸盐做辅助络合剂时，则可得到较高的沉积速率。

丁二酸钠和甘氨酸浓度对沉积速率和氢气析出速率的影响如图3-64 所示。由图3-64a可以看出沉积速率与析氢量成一致的关系，说明丁二酸根对 $H_2PO_2^-$ 的氧化及 Ni^{2+} 的还原均有较大影响。甘氨酸也是化学镀镍常用的络合剂之一，它的加入对沉积速率和析氢量的影响是相类似的。在这一点上与丁二酸根相同，但是它的过量加入引起的沉积速率的下降却不如丁二酸根那样明显，如图3-64b 所示。

3.8.19　丁二酸钠浓度对阴极还原速率和阳极氧化速率有什么影响？

丁二酸根的浓度不仅影响着镍离子的还原速率，也以同样的趋势影响着次磷酸的氧化速率，添加剂对镍离子沉积的阴极行为及对次磷酸的阳极氧化作用如图3-65 和图3-66所示。由这两个图可以看出，当丁二酸钠的浓度为20g/L 的时，镍的阴极沉积速率最快而丁二酸根的阳极氧化速率最小。

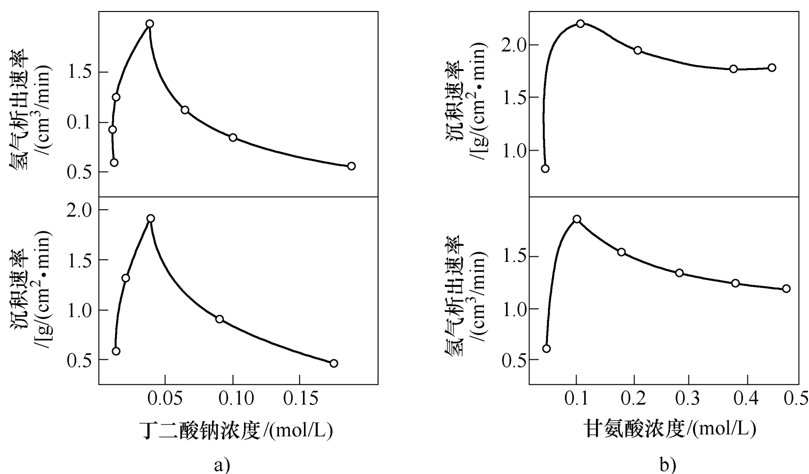


图 3-64　丁二酸钠和甘氨酸浓度对沉积速率和氢气析出速率的影响

a）丁二酸钠　b）甘氨酸

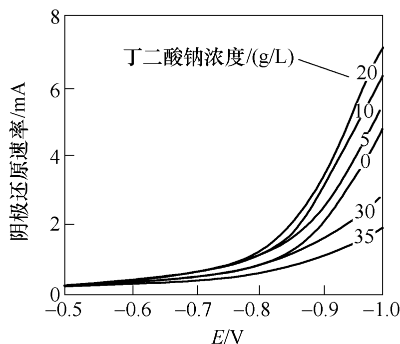


图 3-65　丁二酸钠浓度对 Ni^{2+} 阴极还原速率的影响

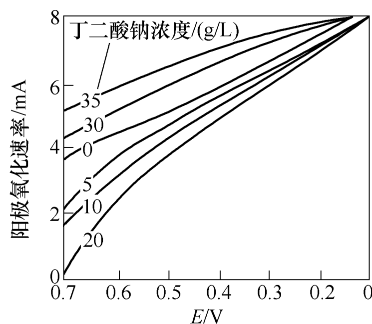


图 3-66　丁二酸钠浓度对 $H_2PO_2^-$ 阳极氧化速率的影响

3.8.20　络合剂对镀层中的磷含量有什么影响?

络合剂对镀层中磷含量的影响如图 3-67 所示。由于游离镍离子易于参加沉积反应，而络合物控制着游离镍的数目。因此，当稳定常数相对大时，游离 Ni^{2+} 浓度小，催化表面上吸附的 Ni^{2+} 少，可供次磷酸还原的活性点数目就大，使 $n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$ 减小，磷还原的可能性大，镀层中磷含量也就高了。如果络合物的稳定常数小，那么游离镍离子的数量也就多，镍的沉积速率就快，镀层中磷含量就低。

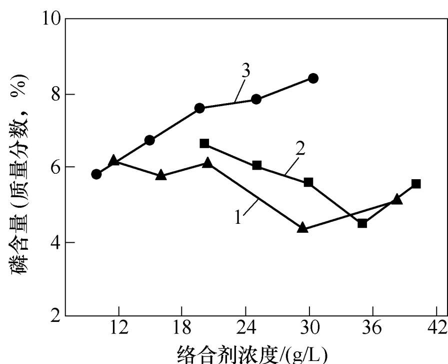


图 3-67　络合剂对镀层磷含量的影响

1—乳酸丙酸体系　2—柠檬酸乙酸体系　3—丁二酸苹果酸体系

3.8.21 稳定剂的作用是什么？

在正常条件下，化学镀镍液较稳定。但在槽液受到污染、存在有催化活性的固体颗粒、装载量过大或过小、pH 值过高等异常情况下，化学镀镍液会自发分解，会在整个溶液内生成金属镍的颗粒，镀液迅速分解失效。为了防止上述情况的发生，镀液中通常需要加入稳定剂。稳定剂阻止或推迟了化学镀镍液的自发分解，稳定镀液，有时还能加快反应，影响化学镀镍层的表面形貌、磷含量以及内应力。

3.8.22 如何判断化学镀镍溶液稳定剂的有效性？

判断化学镀镍溶液稳定剂的有效性的方法如下：

将含有稳定剂的化学镀镍溶液加热到工作温度，向其中加入 1～2mL 浓度为 100mg/L 的氯化钯溶液，测量生成黑色沉淀的时间，根据时间长短来判断其稳定性。如果时间超过 60s，则认为它是稳定的，否则视为该化学镀镍液不稳定。

3.8.23 稳定剂分为哪几类？

化学镀镍稳定剂分为 4 类：第ⅥA 族元素类、含氧酸根类、重金属离子类、不饱和有机酸类，如表 3-36 所示。

表 3-36 化学镀镍稳定剂的类型

分类	第 1 类	第 2 类	第 3 类	第 4 类
类型	第ⅥA 族元素	含氧酸根	重金属离子	不饱和有机酸
稳定剂	S、Se、Te	AsO_2^-、IO_3^-、MoO_4^{2-}	Sn^{2+}、Pb^{2-}、Hg^-、Sb^{3+}	马来酸、亚甲基丁二酸
浓度范围	0.1mg/L	0.1mg/L	10^{-5}～10^{-3}mol/L	10^{-3}～10^{-1}mol/L

3.8.24 稳定剂对沉积速率、稳定性、镀层耐蚀性的影响有哪些？

稳定剂对沉积速率、稳定性、镀层耐蚀性的影响如表 3-37 所示。

表 3-37 稳定剂对沉积速率、稳定性、镀层耐蚀性的影响

编号	稳定剂	添加量 /(mg/L)	外观	沉积速率 /(μm/h)	镀层厚度 /μm	$PdCl_2$ 试验时间 /s	盐雾试验
1	空白液	0	光亮	16	25	63	A
2	Pb^{2-}	1	光亮	8	25	288	B
3	硫脲	2	光亮	0.17		无限长	
4	KI	20	光亮	12.6	25	140	C
5	KIO_3	20	光亮	16.01	25	无限长	
6	NaF	600	略光亮	4.39	25	88	C
7	MBT	2	光亮	7.10	25	无限长	C
8	$Tl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	160	半光亮	1.69		110	
9	二羧基苯甲酸	1200	光亮	18.73	25	48.5	B
10	顺丁烯二酸	100	光亮	13	25	160	C
11	顺丁烯二酸	50	光亮	13	25	50	C
12	反丁烯二酸	100	光亮	15	25	143	C
13	反丁烯二酸	50	光亮	15	25	63	C

注：1. 基础液成分为硫酸镍 30g/L、次磷酸钠 30g/L、乙酸钠 20g/L、氨基乙酸 18g/L，pH = 4.8。

2. 盐雾试验中，A 为未腐蚀，B 为轻微腐蚀，C 为明显腐蚀。

3.8.25　如何选择稳定剂的种类？

稳定剂种类的选择需要注意以下几方面：

1）首先明确镀液情况，确认有哪些问题，用哪种稳定剂可以解决。

2）接着必须确认稳定剂不与镀液中的其他的添加剂作用而降低催化活性。

3）如果同时使用多种稳定剂，则要求几种稳定剂之间不会相互阻碍或减弱稳定作用的发生。稳定剂的选择必须要在保证镀层符合性能要求的前提下，发挥其作用。

3.8.26　如何判断稳定剂的最佳浓度？

判定稳定剂的最佳浓度通常有以下两种方法：

1）一种方法是测定化学镀镍溶液在不同稳定剂浓度时的混合电位并作图（见图3-68）。刚刚加入少量稳定剂时，混合电位急剧变化，以后则趋于稳定，当稳定剂的浓度达到一个临界值时，化学镀停止。通常混合电位改变100～300mV。根据图中的曲线可以选定稳定剂的最佳浓度。

2）另一种方法是测定稳定剂浓度与沉积速率的关系，如图3-69所示，通过沉积速率的变化情况来选择浓度大小。

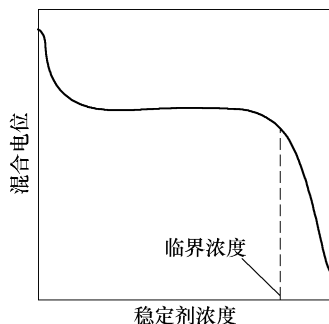


图3-68　稳定剂浓度对混合电位影响的示意图

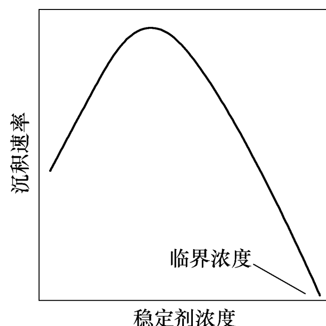


图3-69　稳定剂浓度对沉积速率影响的示意图

3.8.27　如何确定镀液的沉积速率？

根据镀液的不同需要来设计配方时，往往要首先确定镀液的沉积速率。最理想的情况是在一定的补加与调整情况下，在镀液的整个工作寿命内其沉积速率都是稳定的，镀层中的磷含量也是稳定的。比如在镀细小工件的时候往往利用滚镀的方法，为了确保镀层能够均匀地达到一定厚度，往往采用一次性镀液，也就是镀液在使用过程中不做镍盐及次磷酸的补加，仅做pH值的调整。这时选择稳定剂的时候往往利用稳定剂浓度对混

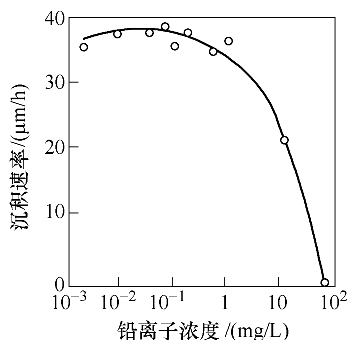


图3-70　沉积速率与镀液中铅浓度的关系

注：pH=4～6，温度为95℃。

合电位影响的示意图所对应的沉积速率的最高点所对应的稳定剂的浓度；而在进行厚镀层沉积的时候，为了得到组成稳定的厚镀层，希望镀液尽可能的稳定。沉积速率与镀液中铅浓度的关系如图 3-70 所示，在图中往往取最高沉积速率点后面的浓度值。当铅含量低于 0. 1mg/L 时镀液不稳定。因此，必须维持铅的浓度在 1 ~ 10mg/L。

3. 8. 28 如何测定镀液中稳定剂的浓度？

稳定剂的消耗速率可以由镍的消耗量来定。当镍的浓度补加至初始值时，也需相应地补加稳定剂。在镀液中稳定剂的浓度测定法有极谱法、伏安法以及原子吸收法。如果镀液中使用了几种稳定剂，用以上方法即可测出每种稳定剂的工作浓度。若同时使用时，则必须考虑协同效应。测得的工作浓度一方面必须在阻止溶液自发分解的同时，也要阻止镍在容器壁上的析出。如果在容器壁上沉积太多的镍，则说明稳定剂的浓度应该增加。另一方面必须低于能在镀件尖端发生边缘效应的浓度，如果镍在工件的边缘或角落处沉积不上，那就必须降低稳定剂的浓度。实际上，在操作中随反应的进行稳定剂浓度的下降及各种条件的变化都要求重视稳定剂的控制和补加，在补加的过程中必须保证镀液稳定而且不毒化沉积反应。

3. 8. 29 对镀液进行搅拌的作用？

除了在镀液中加入稳定剂外，对镀液进行搅拌也是提高镀液稳定性的措施之一。使用惰性气体氩对化学镀镍液进行搅拌，对提高稳定性没有作用。而使用氧气进行搅拌则使化学镀镍的混合电位从 -625mV 移动到 -550mV，提高了镀液的稳定性。在有稳定剂存在的镀液中使用机械或空气搅拌（包括惰性气体搅拌）均能提高其稳定性。这可能是由于搅拌加速了稳定剂在工件表面的扩散，提高了它在工件表面的浓度的缘故。

3. 8. 30 铅离子作为稳定剂的作用机理是什么？

铅离子是一种有效的稳定剂。测定不同浓度时含镍离子和络合剂溶液的阴极极化曲线如图 3-71 所示。由图可见，在电位较正时，增加 Pb^{2+} 浓度使电位正移，但电位低于 -0. 5V 时，增加 Pb^{2+} 浓度能使阴极极化曲线负移，即对金属离子的还原反应呈阻化作用。而增加 Pb^{2+} 浓度对阳极反应的影响较为复杂（见图 3-72）。当 Pb^{2+} 浓度为 1mg/L 和 2mg/L 时，它使阳极电流密度减小，Pb^{2+} 对次磷酸盐的氧化反应具有阻化作用。但 Pb^{2+} 浓度为 10mg/L，电位较负时（600mV），阳极电流密度比无铅离子时小。随着阳极极化增加，电流也增加，到 -520mV 左右时，电流最大，再增加阳极极化则电流减少。这个拐点表明除了次磷酸盐氧化外，电极表面还存在着某种其他的反应。这个反应可能是在此拐点电位较负时生成的铅在拐点电位下氧化的反应。

3. 8. 31 硫脲作为稳定剂的作用机理是什么？

不同浓度硫脲下的阴极和阳极极化曲线分别如图 3-73、图 3-74 所示。在不同电位下，硫脲浓度增加并不简单地使阴极电流减少。在电位稍正时，硫脲浓度增加使阴极电流降低，阻化阴极反应。在电位稍负时，无硫脲时电流反而最小，浓度为 10mg/L 时电流其次，1mg/L 时电流最大。这可能是硫脲对析氢、镍离子还原过程择优阻化的缘故。硫脲还可能阻化磷的还原，这是硫脲作为稳定剂时镀层中磷含量降低的原因。在阳极极化中，阳极电流随着硫脲浓度增加而降低，规律性明显。曲线还表明，无硫脲存在时，

电位较负时就出现极限电流密度；而有硫脲存在时，在较宽的电位范围内不出现极限电流密度。这有可能是有硫脲氧化成硫的反应存在，这可以从含硫脲稳定剂的化学镀镍液中沉积的镍镀层比无硫的镍镀层的电位要负得到证明。

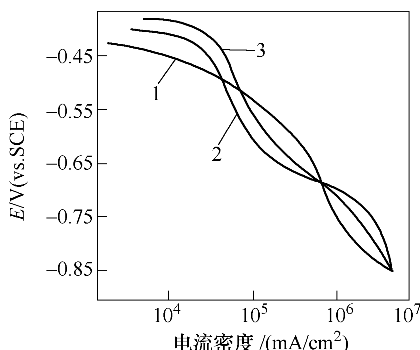


图3-71 铅离子浓度对阴极极化曲线的影响

1—0mg/L 2—1mg/L 3—10mg/L

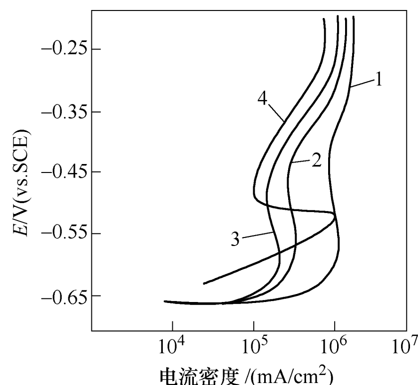


图3-72 铅离子浓度对阳极极化曲线的影响

1—0mg/L 2—1mg/L 3—2mg/L 4—10mg/L

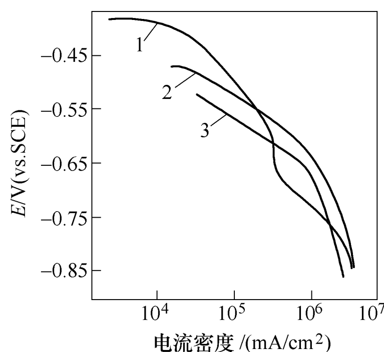


图3-73 硫脲浓度对阴极极化曲线的影响

1—0mg/L 2—1mg/L 3—10mg/L

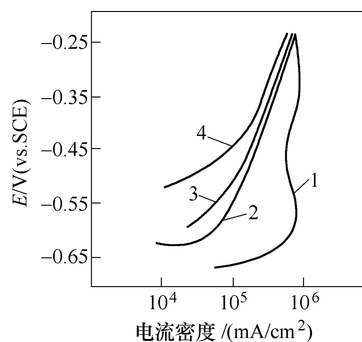


图3-74 硫脲浓度对阳极极化曲线的影响

1—0mg/L 2—1mg/L 3—2mg/L 4—10mg/L

3.8.32 硫脲对 Ni-P 镀层磷含量如何影响?

硫脲对 Ni-P 镀层磷含量的影响如图3-75所示，当硫脲的浓度大于1mg/L时镀层磷含量呈阶梯地下降了4%(质量分数)。硫脲的添加使镀层出现了结瘤状镀层，添加了2mg/L的镀层比0.5mg/L其结瘤显得高度要低，然而其面积却要显得更大。这表明硫脲的添加降低了表面活化能，在这里表现了与电镀有机添加剂的类似功能。

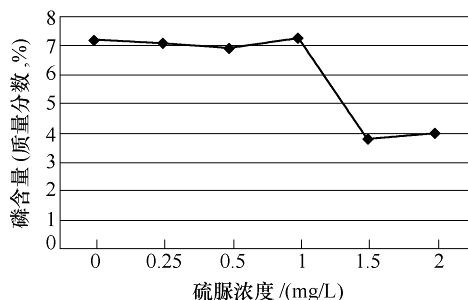


图3-75 硫脲对 Ni-P 镀层磷含量的影响

3.8.33　碘酸钾为稳定剂的作用机理是什么?

图3-76所示为KIO_3浓度对阴极极化曲线的影响。在正于-650mV以前，阴极电流随KIO_3浓度的增加而呈规律性的增加。KIO_3的存在并不简单地表现为对阴极反应的阻化作用。当电位正于或等于－650mV时，曲线3、4达到极限电流密度，此时传质过程是控制步骤。而在无稳定剂和以Pb^{2+}和硫脲作为稳定剂时，在此电位范围内不出现极限电流密度。如果KIO_3的还原在此电位范围内发生，则KIO_3使镀液稳定的机理是IO_3^-和Ni^{2+}在阴极表面催化活性点上的竞争，这种竞争抑制了Ni^{2+}的还原速率。在电位－650～－250mV，极化曲线趋于相近，并近似为线性，与无稳定剂和以Pb^{2+}或硫脲为稳定剂时的极化曲线相似。在此区域内，其主要反应是活化控制。碘酸钾存在时的阳极极化曲线如图3-77所示。当KIO_3浓度增加时，阳极电流有规律地降低，说明KIO_3对次磷酸钠的氧化还原有明显的阻化作用，这也是KIO_3具有稳定作用的原因。

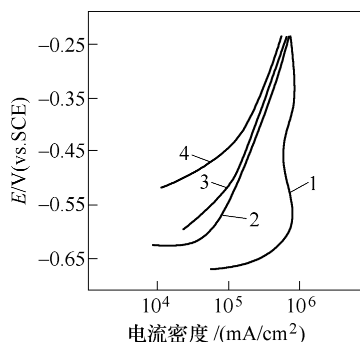


图3-76　KIO_3浓度对阴极极化曲线的影响

1—0mg/L　2—50mg/L　3—100mg/L　4—400mg/L

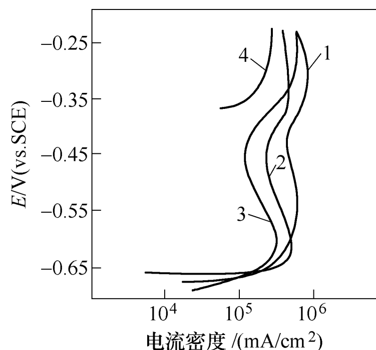


图3-77　碘酸钾存在时的阳极极化曲线

1—0mg/L　2—50mg/L　3—100mg/L　4—400mg/L

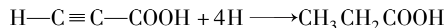
3.8.34　不饱和有机酸作为稳定剂的作用机理是什么?

在化学镀镍溶液中加入1.5～2g/L马来酸能显著提高化学镀镍溶液的稳定性。很多不饱和短链脂肪酸均可以用作化学镀镍的稳定剂，或者至少能提高其他稳定剂，如Pb^{2+}、硫脲的稳定作用。

化学镀镍进行时，金属基体表面的状态对于不饱和酸的加氢反应是极为有利的，因此作为稳定剂的马来酸有可能发生加氢反应。其他用作稳定剂的短链不饱和有机酸也可能发生类似的加氢反应：



$$HOOC—C\equiv C—COOH+4H\longrightarrow HOOC—CH_2—CH_2—COOH$$



$$H—C\equiv C—COOH+4H\longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

析氢反应的产物一般不具稳定作用，因此，稳定剂被消耗，应予以补充。

3.8.35　什么是促进剂?

化学镀镍溶液中的络合剂和稳定剂往往会使沉积速率下降。因此，常常在镀液中添加少量的能提高沉积速率的物质，即所谓促进剂，也称为加速剂。促进剂的加入，能促使次磷酸盐分子中氢和磷原子之间键变弱，使氢在被催化表面上更容易移动和吸附。也

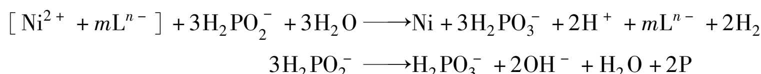
可以说，促进剂能起活化次磷酸根离子的作用。可用作促进剂的物质有氨基羧酸，如α-氨基丙酸、α-氨基丁酸、天冬氨酸等。可溶性氟化物和某些溶剂也具有加速作用。

3.8.36　什么是光亮剂？

化学镀镍是一种功能性镀层，通常为半光亮外观，但近年来人们对化学镀镍的光亮性的要求越来越高。由于化学镀镍体系操作温度一般较高，而且位于镀液中工件的表面要大量不断地析出氢气，特别是与电镀不同，工件不被阴极极化，因而无论酸性镀液还是碱性镀液其光亮剂的选择都是十分重要的。初级光亮剂一般可由萘、苯、甲苯、炔-烃化合物、萘胺的磺酸、磺酸盐或它们的氨磺酰产物等组成，如丁炔二醇及它们与环氧已烷和环氧丙烷的醚化产物、邻甲苯磺酰胺、苯二磺酸钠、糖精、对氨醛基苯酚等。次级光亮剂由镉、硒、锑、钼、硫、硫脲等金属离子或硫类化合物组成，如醋酸铅、硫代硫酸钠、硫酸镉等。某些光亮电镀镍用的次级光亮剂也直接用于化学镀镍。目前已经有商品化的化学镀镍光亮剂销售。硫酸铜主要作为化学镀镍的光亮剂，当硫酸铜含量过高时，会导致镀液的毒化。

3.8.37　pH 值对化学镀镍过程有什么影响？

在实际反应中，每沉积 1mol 的金属镍，就会产生 3mol 的 H^+，同时产生 1mol H_2。化学镀镍磷的总反应的化学式如下：



$$[Ni^{2+} + mL^{n-}] + 3H_2PO_2^- + 3H_2O \longrightarrow Ni + 3H_2PO_3^- + 2H^+ + mL^{n-} + 2H_2$$

$$3H_2PO_2^- \longrightarrow H_2PO_3^- + 2OH^- + H_2O + 2P$$

其中，L^{n-}表示“游离的”络合剂。

由上式可以看出：反应物 Ni^{2+}、$H_2PO_2^-$，产物 H^+、$H_2PO_3^-$ 和 L^{n-}，都是影响沉积速率的参数。此外，温度、所用镍盐的阴离子、稳定剂的种类等也影响其沉积速率。

因此，在化学镀过程中，沉积不断地进行，则镀液的 pH 值也不断下降，同时沉积速率也随之下降，如图 3-78 所示。在酸性镀液中，如果 pH < 3 时镍离子就不会被还原析出。在研究中发现镀层中的磷含量也随溶液 pH 值的变化而变化，如图 3-79 所示。从表 3-38 中可以看到这种对应关系。

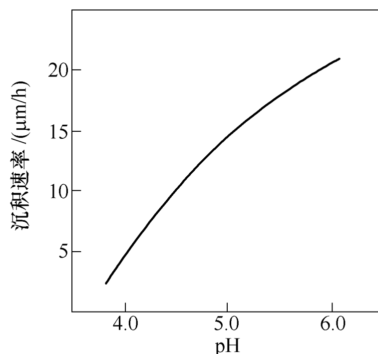


图 3-78　pH 值对沉积速率的影响

注：$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为 25g/L，温度为 87℃。

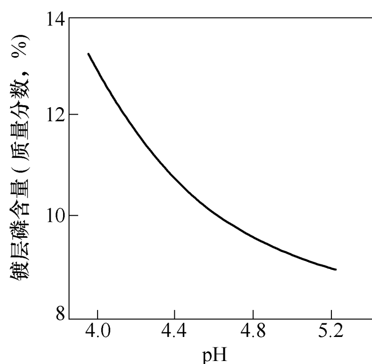


图 3-79　镀层磷含量随镀液 pH 值的变化

表 3-38　pH 值和镀层磷含量之间的关系

pH 值	5.8	5.0	4.5	4.0	3.0
磷含量(质量分数,%)	2.2	3.5	8.9	11.4	14.1

注：此表是以乙二醇及丁二酸作为络合剂，氟化物作为加速剂，工作温度为（90 ± 0.5)℃时的酸性化学镀镍工艺的测试结果。

3.8.38　温度对化学镀镍过程有什么影响?

温度是影响化学镀镍反应活化能的主要参数。化学镀工作时有一个启镀的温度，特别是酸性化学镀镍，温度必须高于 50℃时才能以明显的速率进行。酸性次磷酸盐体系镀液的操作温度一般为 85 ~ 95℃，温度过高镀液不稳定，容易分解；温度过低，反应不进行。

由图 3-80 可知，温度对镀速有很大的影响，当其他条件不变时，温度升高镀速也随之大幅度地增加，在 90℃时其沉积速率相当于 75℃时的 2.6 倍。从图 3-81 也可以看到，在当温度从 90℃升高到 100℃时其镀速增加了一倍，而此时的镀液却极不稳定。一般在 105℃时已达到最大的镀速。化学镀镍的温度必须严格控制，而不使其发生大范围变化。研究表明：在酸性溶液中获得的镀层的磷含量随温度升高而降低，因此温度大幅度的变化将产生不同的含磷量的层状组织而使镀层容易脱落。

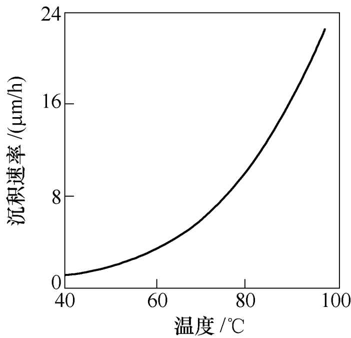


图 3-80　沉积速率与镀液温度的关系

注：$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为 10g/L，$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 浓度为 10g/L，pH = 5。

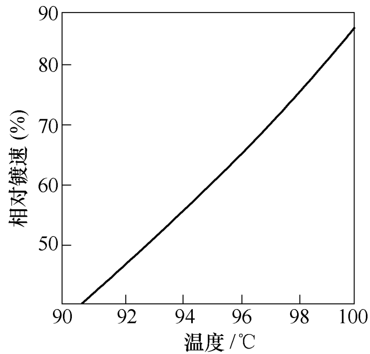


图 3-81　相对镀速与镀液温度的关系

注：$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为 10g/L，$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 浓度为 10g/L，pH = 5。

3.8.39　杂质对化学镀镍过程有什么影响?

在镀液的配制和使用过程中，不可避免地要向镀液带入一些有机物和无机物，如油脂、溶剂、Pb^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+} 等，当这些杂质超过一定量时就会引发出一些质量问题。脱脂溶剂、油脂、酸雾抑制剂等有机物的带入容易引起云状和条纹状的质量问题，使得结合力下降。另外，在硫酸镍镀液中，硫酸钠在低温时容易生成结晶析出造成搅拌器叶片被固定，以及向预备槽输送镀液的管线被堵塞等故障，因而也必须考虑除去或抑制硫酸钠的生成。金属离子的带入可以来自基体的溶解、水、前面镀槽溶液和灰尘。杂质的影响及解决办法如表 3-39 所示。

表 3-39　杂质的影响及解决办法

污染物	极限浓度/(mg/L)	征兆	解决办法
Pb,Cd	≥5	无镀层或出现漏镀	通电处理镀液
Zn	≥300	镀速慢	废弃并更换镀液
Cu	≥15	镀层黑	通电处理镀液
Fe	≥130	镀速低	废弃并更换镀液
Al	≥300	镀层黑,镀速慢	废弃并更换镀液
Pb	≤3	分解	废弃并更换镀液
Cr(Ⅲ)	≥13	漏镀,镀速低	废弃并更换镀液
Cr(Ⅵ)	≥3	漏镀	废弃并更换镀液
S^{2-}	≤10	无镀层或镀层黑	通电处理镀液
NO_3^-	≥50	无镀层	在85℃下pH值为4时保温2h
H_3PO_3	80~150g/L	镀速低	废弃并更换镀液(升高pH值,温度)

3.8.40　用于食品机械行业的化学镀镍配方是什么?

用于食品机械行业的化学镀镍配方如表3-40所示。

表 3-40　用于食品机械行业的化学镀镍配方

组分	性状	镀液浓度	A组分浓缩液	B组分浓缩液	C组分浓缩液	备　注
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	(粉末)	0.095mol/L	A			1)原始镀液采用A、B浓缩液配制,补加时采用A、C浓缩液补加,浓缩液中各组分的浓度为镀液浓度的5倍 2)温度为75~95℃,pH值为5.2~4.2
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	(粉末)	0.283mol/L		B	C	
柠檬酸	(粉末)	0.027mol/L		B		
醋酸钠	(粉末)	0.058mol/L	A			
乳酸	(液体)	5mol/L		B	C	
丙酸	(液体)	3mL/L		B	C	
苹果酸	(粉末)	0.037mol/L	A			
丁二酸	(粉末)	0.042mol/L	A		C	
KIO_3	(粉末)	3mg/L		B		

3.8.41　酸性化学镀镍液的配方和工艺条件是什么?

酸性化学镀镍液的配方和工艺条件如表3-41和表3-42所示。

表 3-41　酸性化学镀镍溶液的配方和工艺条件(Ⅰ)

配　方　号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组分浓度/(g/L)	硫酸镍($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	25~30	30	20	25	25	20	23	21	34	15
	次磷酸钠($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)	20~25	15~25	24	20	24	24	18	24	36	14
	醋酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)	5	15								13
	乳酸($C_3H_6O_3$)			25	25			20	30	5	
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	5	15								
	苹果酸($C_4H_6O_5$)					24	16			10	
	硼酸(H_3BO_3)				10						
	丁二酸钠($C_4H_4Na_2O_4$)		5			16	18	12		15	
	氨基乙酸[$CH_2(NH_2)COOH$]		5~15								
	氟化钠(NaF)				1						
	醋酸铅(Pb^{2+})			0.001		0.003	0.001	0.001	0.001	0.005	

（续）

配　方　号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
工艺条件	pH 值	4～5	3.5～5.4	4.4～4.8	4.4～5.8	5.8～6	5.2	5.2	4.5	4.8	5～6
	温度/℃	80～90	85～95	90～94	90～92	90～93	95	90	95	90	80～98
	沉积速率/(μm/h)	10	12～15	10～13	15～22	48	17	15	17	10	18
	镀层中磷含量（质量分数,%）	8～10	7～11	8～9	8～9	8～11	8～9	7～8	8～9	10～11	
	装载量/(dm^2/L)	1	1	1	1	1					

表 3-42　酸性化学镀镍液的配方及其工艺条件（Ⅱ）

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
组分浓度/(g/L)	氯化镍	30			30		30	30		30	16			30		
	硫酸镍		21	20		15			30			80	35		25	20
	次磷酸钠	10	24	27	10	14	12	10	10	10	24	24	10	10	24	24
	醋酸钠					13			10			12	7			
	羟基醋酸钠	50			10											
	琥珀酸			16							16				16	
	乳酸/(mL/L)		34							钠 50						27
	丙酸/(mL/L)		2.2				10									2
	柠檬酸钠							10					10	10		
	苹果酸										18				24	
	硼酸	4～6	4.3	4.5～5.5	4～6	5～6	4.5～5.5	4～6	4～6	4～4.5		8				
	氯化铵										0.003	6			0.003	
工艺条件	pH 值										5.6	4.8～5.8	5.6～5.8	4	5.8～6	4.5～4.7
	温度/℃	88～98	95	94～98	88～98	80～98	88～98	90	90	90	100	93	85	85	90～93	90～93
	沉积速率/(μm/h)	12.7	25.4	25.4	10.1	17.8	15.3	5	25	5～8	48	17	6.4	7.6	18.3	

3.8.42　中温酸性化学镀镍液和高沉积速率化学镀镍液的典型配方是什么？

中温酸性化学镀镍液的典型配方如表 3-43 所示，高沉积速率化学镀镍液的典型配方如表 3-44 所示。

表 3-43　中温酸性化学镀镍液的典型配方

组分及工艺条件	参数	组分及工艺条件	参数
氯化镍	0.198～0.297mol/L	羟基乙酸钾	0.085～0.245mol/L
次磷酸钠	0.283～0.566mol/L	pH 值	5～6(用氨水)
柠檬酸钠	0.164～0.246mol/L	温度	60～65℃

表 3-44　高沉积速率化学镀镍液的典型配方

组分及工艺条件	参数	组分及工艺条件	参数
硫酸镍	0.076mol/L	丙酸	0.027mol/L
次磷酸钠	0.227mol/L	pH 值	4.5～4.7
乳酸	0.259mol/L	温度/℃	90～93

3.8.43　适合于轻金属的化学镀镍液配方是什么？

适合于轻金属的化学镀镍液配方如表 3-45 所示。

表 3-45　适合于轻金属的化学镀镍液配方

组分及工艺条件	配　方		
	1①	2①	3②
次磷酸镍		0.050	
碱式碳酸镍	0.017		10
氟化钾		0.155	9
氟化氢铵(70%)	0.074		10
柠檬酸	0.029	0.079	5
次磷酸钠	0.189L	0.005	20
铅离子		1mg/L	
pH 值	4.5～6.8	4.6～4.7	4.5～6.5
温度/℃	76～82	87	30～35
沉积速率/(μm/h)	20	23	

① 配方中各组分的单位为 mol/L。
② 配方中各组分的单位为 g/L。

3.8.44　高稳定性长寿命的化学镀镍液典型配方是什么？

高稳定性长寿命的化学镀镍液典型配方如表 3-46 所示。

表 3-46　高稳定性长寿命的化学镀镍液典型配方

组分及工艺条件	配　方		
	1①	2①	3②
硫酸镍			0.095
氯化镍	0.099	0.050	
次磷酸钠	0.255	0.227	0.227
琥珀酸钠	0.135	0.135	0.135
苹果酸		0.134	0.179
硫化铅			1.25×10^{-5}
pH 值	4.5～5.6	5.6	5.8～6.0
温度/℃	98	99	90～93
沉积速率/(μm/h)	35.6	48.3	48.3

① 配方中各组分的单位为 mol/L。
② 配方中各组分的单位为 g/L。

3.9　以次磷酸盐为还原剂的碱性化学镀镍液

3.9.1　酸性与碱性化学镀镍液的区别是什么？

酸性化学镀镍工艺虽然沉积速率快，可以获得耐蚀性高的镀层，但一般镀液温度高，能耗高，镀层光亮性差，同时镀液稳定性差，溶液自分解现象严重。

从碱性化学镀镍液得到的镀层中磷含量比酸性镀液要低，镀层孔隙率比较大，耐蚀性较差，但溶液比较稳定，操作方便，起镀温度较低，有的工艺在室温下即可进行。因此，近年来碱性化学镀镍工艺在工业上的应用越来越广。

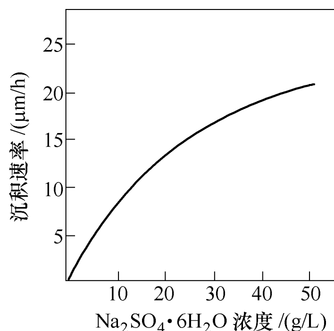


图3-82　镍离子浓度对沉积速率的影响

注：$Na_2P_2O_7$ 浓度为50g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为25g/L，温度为74℃，pH=10。

3.9.2　镍盐的组成是什么？

碱性化学镀镍工艺中，镍盐仍采用硫酸镍，其浓度控制在25g/L为宜。在碱性镀液中，镍离子的行为与酸性镀液中是相同的，其还原沉积过程都伴随着氢的析出、亚磷酸的生成。镍离子浓度对沉积速率的影响如图3-82所示。

3.9.3　碱性化学镀液中的还原剂使用什么？如何反应？

在碱性化学镀液中，还原剂仍使用次磷酸盐。其总反应如下：

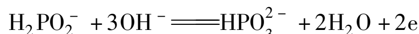


$$2NaH_2PO_2 + 4NaOH + NiSO_4 = 2Na_2HPO_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O + Ni + H_2$$

化学镀镍时溶液中所发生的几个部分反应如下：

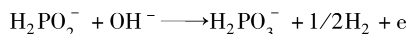


$$Ni^{2+} + 2e = Ni$$



$$H_2PO_2^- + 3OH^- = HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e$$

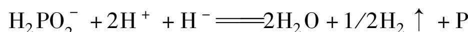
随着Ni的析出，OH^-逐渐在消耗，使溶液的pH值降低。



$$H_2PO_2^- + OH^- \longrightarrow H_2PO_3^- + 1/2H_2 + e$$

可见氢气的析出伴随着还原剂的消耗。

副反应如下：



$$H_2PO_2^- + 2H^+ + H^- = 2H_2O + 1/2H_2\uparrow + P$$

从副反应也可看出，在镍析出的同时，也伴随着磷的共沉积，得到镍磷合金镀层，但其镀层的磷含量要比酸性镀液获得的镀层的磷含量低得多，仅含3%（质量分数）左右。

3.9.4　pH值调整剂的作用是什么？

在碱性化学镀镍液中一般用氨水调整pH值。氨水与镍离子可以生成络合物，但当pH值大于6.8时，会生成氢氧化镍沉淀，因此必须加入其他络合剂。如果用氢氧化钠来调整pH值，会降低沉积速率，而用氨水来调整pH值，则会明显提高沉积速率。这是因为氢氧化钠加入后，促进络合剂与镍离子生成了稳定的络合物，使镍离子不易还原，而在含有氨水的溶液中，镍离子较容易被还原。

3.9.5　络合剂和添加剂的作用有哪些?

在碱性化学镀镍液中使用的最理想的络合剂是柠檬酸钠，也可以使用焦磷酸盐。一般来说，使用焦磷酸镀液起镀温度较低，在同一温度下，沉积速率高于柠檬酸镀液。但从溶液稳定性来看还应选择柠檬酸盐作为络合剂，其含量为 15 ~ 20g/L 较佳。为了提高碱性化学镀镍液的沉积速率还需要添加硼酸，其含量可以控制在 15 ~ 30g/L。硼酸能对溶液起缓冲作用，稳定镀液的 pH 值。

3.9.6　温度对化学镀镍过程的影响是什么?

在同一镀液中，镀液的温度对沉积速率、镀层磷含量、硬度及外观都有很大影响，如表 3-47 所示。

表 3-47　镀液温度对沉积速率、镀层磷含量、硬度及外观的影响

温度/℃	沉积速率 /(μm/h)	磷含量 (质量分数,%)	硬度 HV	镀层外观
25	8	2	700	光亮
35	10	3	650	光亮
50	16	4	500	光亮
60	20	4.5		光亮→半光亮
70	30	5	450	灰→黑

从表 3-47 中可看出随温度升高，沉积速率加快。镀层含磷量增加，硬度降低，但温度超过 75℃时，镀液很不稳定，镀层呈灰黑色。

溶液沉积反应的速率与温度之间符合指数关系，图 3-83 所示为两种碱性镀液温度与沉积速率的关系。从图中可以看到，碱性焦磷酸镀液的起镀温度低于碱性柠檬酸镀液的起镀温度，而同一温度下焦磷酸镀液的沉积速率高于柠檬酸镀液的沉积速率。因此，一般情况下焦磷酸盐镀液适于低温时使用。

3.9.7　pH 值对化学镀镍过程有什么影响?

焦磷酸镀液中 pH 值对沉积速率的影响如图 3-84 所示。碱性镀液在一定的 pH 值范围内时，提高 pH 值，其沉积速率没有明显变快，反而降低了溶液的稳定性。若想通过提高 pH 值使其沉积速率增加，也应防止氢氧化镍沉淀的产生。

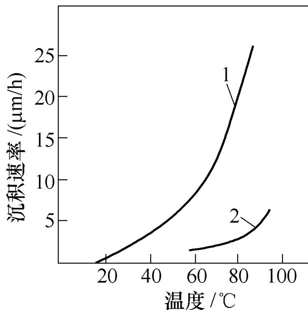


图 3-83　碱性镀液温度与沉积速率的关系

1—焦磷酸盐溶液　2—Brenner 的柠檬酸盐镀液

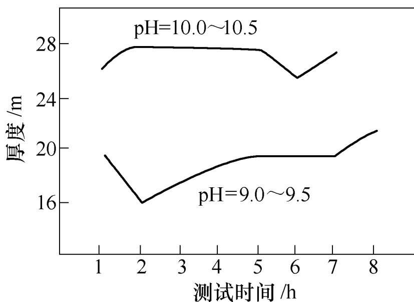


图 3-84　pH 值对沉积速率的影响

注：$Na_2P_2O_7$ 浓度为 50g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度为 25g/L，Ni^{2+} 浓度为 5.6g/L，温度为 74℃。

在柠檬酸盐镀液中，由于氨水的存在，产生镍氨络合物，而使得镀液的 pH 值得到了一定的稳定，这时的溶液呈深蓝色。当 pH 值降低时，溶液颜色由深蓝变至蓝绿，直到绿色，此时必须加入氨水调节 pH 值。

3.9.8　碱性化学镀镍溶液的配方和工艺条件是什么？

典型的碱性化学镀镍溶液的配方和工艺条件如表 3-48 所示。

表 3-48　碱性化学镀镍溶液的配方和工艺条件

配　方　号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组分浓度/(g/L)	氯化镍							45	30	25	24
	硫酸镍	10 ~ 20	33	30	25	30	33				
	次磷酸钠	5 ~ 15	15	25	25	30	17	11	10	8	20
	柠檬酸钠	30 ~ 60	50				84	100		60	60
	硼酸										40
	焦磷酸钠			60 ~ 70	50	60					
	乳酸	1 ~ 5 mL/L									
	三乙醇胺					100 mL/L					
	氯化铵						50	50	50	40	
	柠檬酸铵								65		
工艺条件	pH 值	7.5 ~ 8.5	8	10 ~ 10.5	10 ~ 11	10	9.5	8.5 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 9	8 ~ 9
	温度/℃	40 ~ 45	90	70 ~ 75	65 ~ 75	30 ~ 35	85	90 ~ 95	90 ~ 95	85 ~ 88	90
	沉积速率/(μm/h)			20 ~ 30	15	10		10	8		
	镀层磷含量(质量分数,%)			7 ~ 8	5	4					

3.9.9　氨碱性镀液的配方和工艺条件是什么？

典型的氨碱性镀液的配方和工艺条件如表 3-49 所示。

表 3-49　典型的氨碱性镀液的配方和工艺条件

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8
组分浓度/(g/L)	氯化镍	30	45	30	45	30	30	20	25
	次磷酸钠	10	20	10	11	10	10	15	20
	氯化铵	50	50	50	50	50	50	30	50
	柠檬酸钠	100	45		100			45 ~ 47	45
	柠檬酸铵					65	65		
工艺条件	pH 值	8 ~ 9	8 ~ 8.5	8 ~ 10	8.5 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 9	8 ~ 9
	温度/℃	90	80 ~ 85	91 ~ 96	91 ~ 96	91 ~ 96	80 ~ 85	80 ~ 84	80 ~ 84
	沉积速率/(μm/h)	6	10	10.2	6.2	7.6			

3.9.10 碱性化学镀镍槽液的配方和工艺条件是什么？

碱性化学镀镍槽液的配方和工艺条件如表3-50所示。

表3-50 碱性化学镀镍槽液的配方和工艺条件

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8
组分浓度/(g/L)	氯化镍		30	25	25		21	21	23
	硫酸镍	30				32			
	次磷酸钠	30	8	25	25	15	24	24	10
	柠檬酸钠		70			84	45	40	35
	柠檬酸铵								
	三乙醇胺	100mL		200mL					
	四硼酸钠								38
	焦磷酸钠	60		50	50				
	氯化铵		50			50	30	50	
工艺条件	氨水		调pH值		调pH值	60			
	pH值	10	9~11	10~11	10~11	9.3	9	8.5~9	8~8.5
	温度/℃	30~35	87	65~75		89	40	90	90~95

3.9.11 低温碱性镀镍液配方和工艺条件是什么？

低温碱性镀镍液配方和工艺条件如表3-51所示。

表3-51 低温碱性镀镍液配方和工艺条件

配方号		1	2	3	4	5	6
组分浓度/(g/L)	氯化镍	25				25	
	硫酸镍		25	30	30		30
	焦磷酸钠	60~70	50	60		60~70	60
	次磷酸钠	25	25	30	30	25	30
	氯化铵/(mL/L)			100		45	
	柠檬酸钠				20		
	三乙醇胺/(mL/L)						100
工艺条件	pH值	10~10.5	10~11	10	8.5~9.5	10~10.5	>10
	温度/℃	70~75	65~76	30~35	40~45	70~75	35~37

3.10 以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍液

3.10.1 氨基硼烷作为还原剂有哪些优点？

氨基硼烷作为还原剂有如下优点：

1）镀液可在较宽的pH值范围内操作，使用温度一般低于75℃。

2）镀液再生能力强，因而使用寿命长。

3）镀液稳定性较好。

4）其氧化反应活化能低（35.5kJ/mol）。

5）有些金属如铜、银、不锈钢等在次磷酸钠化学镀镍液中没有催化能力，但在二甲基氨基硼烷化学镀液中都有足够的催化作用，不需要活化处理。

3.10.2 氨基硼烷作为化学镀镍的还原剂有哪些形式？

氨基硼烷作为化学镀镍的还原剂有四种，如表3-52所示。

表 3-52　作为化学镀镍还原剂的氨基硼烷

还原剂	分子式	相对分子质量	物　　性
二甲氨基硼烷(DMAB)	$(CH_3)_2NHBH_5$	58.92	无色晶体,极易溶于水,密度比水轻
二乙氨基硼烷(DEAB)	$(C_2H_5)_2NHBH_3$	68.92	透明液体,难溶于水,但易溶于有机溶剂
一甲氨基硼烷	$CH_3NH_2BH_3$	44.92	透明黏性液体
三甲氨基硼烷	$(CH_3)_3NBH_3$	72.92	六方晶体固体

注：括号里的字母组合为还原剂的编号代号。

表 3-52 中的二甲氨基硼烷因为易溶于水而最为常用。一甲氨基硼烷可以在室温下进行化学镀；二甲氨基硼烷最好用于弱酸溶液，温度在 50 ~ 60℃时使用；三甲氨基硼烷操作温度在 80℃左右时效果最好。

3.10.3　化学镀镍反应如何进行？

化学镀镍的反应过程如下：



$$3Ni^{2+} + 2(CH_3)_2HNBH_3 + 6H_2O \longrightarrow 3Ni + 2(CH_3)_2HN + 2H_3BO_3 + 6H^+ + 3H_2\uparrow$$

由反应方程式可以计算出 1g 氨基硼烷应该能还原出 1.5g 的镍，但由于氨基硼烷容易水解，实际上 1g 氨基硼烷仅能还原出 1g 左右的镍。由于氨基硼烷在强酸性介质中易于分解，所以应控制槽液的 pH 值高于 5。

3.10.4　pH 值和温度对化学镀镍反应的影响有哪些？

溶液的 pH 值除了影响还原剂氨基硼烷的稳定性和槽液的稳定性外，还影响镀层的硼含量。测试结果表明随 pH 值升高镀层中硼含量降低，从 pH 值为 9 的镀液中获得的镀层硼含量为 0.5%（质量分数）左右。所以若想获得高硬度的耐磨的镀层就必须严格控制溶液的 pH 值。调整 pH 值一般仍使用氨水或氢氧化钠。

镀液温度对沉积速率有明显影响，室温下镀层沉积速率较低，一般低于 2.5μm/h，提高温度沉积速率明显加快。因此，温度控制在 60 ~ 70℃为宜。

3.10.5　以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍配方有哪些？

以氨基硼烷为还原剂的典型化学镀镍配方如表 3-53 和表 3-54 所示。

表 3-53　以氨基硼烷为还原剂化学镀镍的配方（Ⅰ）

配　方　号		1	2	3	4	5	6	7
组分浓度/(g/L)	硫酸镍	50				25		30
	氯化镍		24 ~ 48	30			24	
	乙酸镍				50			
	二甲基氨基硼烷	3	3 ~ 4.8		2.5	1.5	10	3.5
	二乙基氨基硼烷			3				
	柠檬酸钠			10	25			
	琥珀酸钠			20				
	乙酸钠		18 ~ 37				22	
	焦磷酸钠	100				50		
	亚硫基乙二酸				1.5mg/L			
	乳酸(80%)				25mL/L			

（续）

配方号		1	2	3	4	5	6	7
组分浓度/(g/L)	其他组分			异丙醇 50	十二烷基硫酸钠 0.1mg/L	氨水 28% 45mL/L	十二烷基硫酸钠 0.1mg/L	丙二酸二钠盐 34
工艺条件	pH 值	10	5.5	5～7	7	10.7	5.5	5.5
	温度/℃	25	70	65	30～40	25	60	77
	沉积速率/(μm/h)		7～12	7～12		2.5	14	17
	镀层硼含量(%)					0.1～0.5	4～5	4～5

注：表中百分数均为质量分数。

表 3-54　以氨基硼烷为还原剂的化学镀镍的配方（Ⅱ）

配方号		1	2	3	4	5	6	7	8
组分浓度/(g/L)	氯化镍			30	93	30			94
	硫酸镍						50	25	
	醋酸镍	20	50						
	二甲基氨基硼烷	3.0	2.5		37		3	4	9.5
	二乙基氨基硼烷			3		3			
	异丙醇			50		50			
	柠檬酸钠		25	10		15			
	丁二酸钠			20	10			25	
	醋酸钠	15				5			
	乳酸 85%	30	25	83					
	其他组分				硼酸 25	乙醇酸(65%)40	焦磷酸钠 100	硫酸钠 15	
工艺条件	pH(用 NH_4OH 调)	6.4	6～7	5～7	4.3	8.5	10	5.0	5.4
	温度/℃	70	40	65	27	30	25	60	18

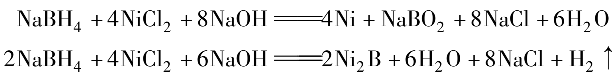
注：表中百分数均为质量分数。

3.11　以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍液

3.11.1　还原剂的作用是什么？

还原剂硼氢化钠是一种白色盐类，易溶于水，具有较强的还原作用。在理论上 1mol 的硼氢化钠能还原 4mol 的金属离子，而次磷酸盐只能还原 1mol 的金属离子。硼氢化钠除了在强碱性溶液外极易分解，所以此镀液 pH 值应保持在 11 以上。

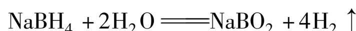
在强碱溶液中硼氢化钠能使镍离子还原，反应如下：



$$NaBH_4 + 4NiCl_2 + 8NaOH = 4Ni + NaBO_2 + 8NaCl + 6H_2O$$

$$2NaBH_4 + 4NiCl_2 + 6NaOH = 2Ni_2B + 6H_2O + 8NaCl + H_2\uparrow$$

副反应如下：



$$NaBH_4 + 2H_2O \xlongequal{} NaBO_2 + 4H_2 \uparrow$$

硼氢化钠的浓度将明显地影响沉积速率和镀液稳定性，如图 3-85 所示。

从图中可以看出，随 $NaBH_4$ 浓度增加，槽液的稳定性下降。要保持镀液的稳定性，降低镀液温度是一种办法，但这样会导致沉积速率的陡然下降。因此，可在加入氢氧化钠的同时，间隔地加入少量的硼氢化钠，以维持镀液中还原剂的浓度和保持较理想的沉积速率。

3.11.2　络合剂的作用是什么？

为了防止生成碱式镍盐沉淀，必须加入络合剂。络合剂一般采用乙二胺、乙二胺四乙酸或柠檬酸盐等。乙二胺对镍的沉积速率及镀液稳定性的影响如图 3-86 所示。

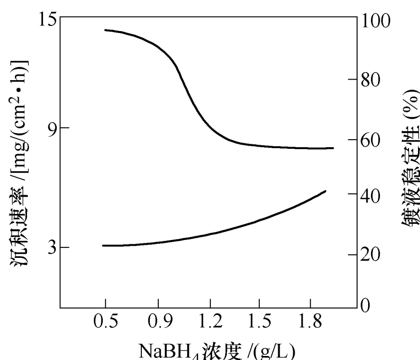


图 3-85　$NaBH_4$ 浓度对沉积速率及镀液稳定性的影响

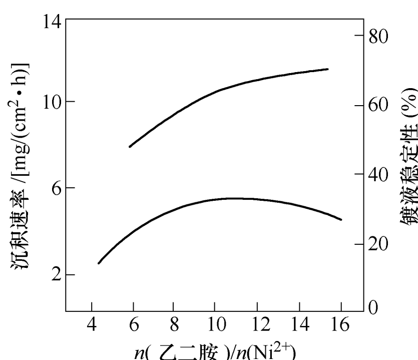


图 3-86　乙二胺对镍的沉积速率及镀液稳定性的影响

3.11.3　稳定剂的工作原理是什么？

在高 BH_4^- 浓度、高温度下，镀液的稳定性很差，所以应加入稳定剂。研究结果表明，稳定剂对镀速及镀层中硼含量都有明显的影响：不加稳定剂时，镍硼镀层中硼含量为 5.7%（质量分数），镀速为 10μm/h；加入硝酸铊时，硼含量下降至 4.3%（质量分数），但沉积速率却提高到 25μm/h。

稳定剂还有含硫的脂肪族碳酸、炔酸、芳香族硫化物、重金属化合物、噻吩、硫茚等。

3.11.4　温度对沉积速率有什么影响？

温度过高，镀液容易分解；过低，反应速率过慢。因而对酸性化学镀镍温度最好保持在 85～95℃。图 3-87 是在有无稳定剂条件下硼氢化钠镀液中温度对镍沉积速率的影响。图 3-88 表明了在含 30g/L 的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$、60g/L 的乙二胺、40g/L 的 NaOH、3g/L 的 NaF_3、0.5g/L 的 $NaBH_4$、2g/L 的氯化铅的化学镀镍溶液中镀液的温度、时间与沉积量的关系。

3.11.5　以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍工艺有哪些？

以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍工艺如表 3-55 所示。

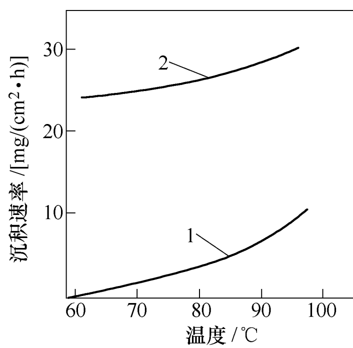


图 3-87 硼氢化钠镀液中温度对镍沉积速率的影响

1—无稳定剂 2—100mg/L $TINO_3$

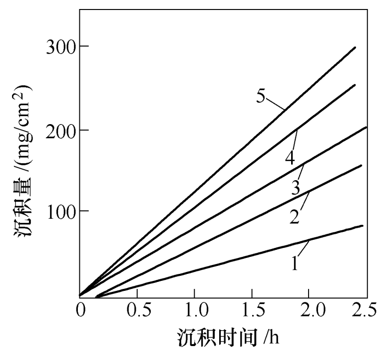


图 3-88 镀液温度对镍的沉积速率的影响

1—(50±2)℃ 2—(60±2)℃ 3—(70±2)℃ 4—(80±2)℃ 5—(90±2)℃

表 3-55 以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍工艺

工艺号		1	2	3	4	5	6	7
组分浓度/(g/L)	氯化镍	20		30	30	30	30	30
	硫酸镍		20					
	硼氢化钠	0.4	2.3	0.7~0.85	0.6	1	0.5	0.5~0.6
	氢氧化钠	90		40	40	40	40	40
	乙二胺	90		60	60	15	60	60
	酒石酸钾钠		40			40		
	氟化钠						3	
	其他组成	硫酸铊 0.4			亚硫基乙二酸 1	焦亚硫酸钾钠 2	氯化铅 0.06	
工艺条件	pH值	14	12.5	13~14	14	14	14	14
	温度/℃	95	40~50	90~95	90~95	60	90~95	90~95
	沉积速率/(μm/h)	15~20			10	4		10~30

3.12 以肼为还原剂的化学镀镍液

3.12.1 以肼为还原剂的化学镀镍工艺有哪些特点?

用次磷酸钠、氨基硼烷、硼氢化物作为还原剂的化学镀镍工艺，都存在还原剂氧化产物在溶液中积累而导致镀液性能逐渐恶化直至无法使用的问题。而肼的氧化物是水和氮，不存在有害氧化物积累的问题。肼，又名联氨，其分子式为 H_2NNH_2，它是一种无色油状液体，易溶于水而形成水合肼。

用肼作为还原剂虽然不存在有害氧化物积累问题，并可获得纯度较高的镍镀层，但镀层内应力大，脆性大，限制了镀层使用范围。再加上肼在空气中激烈氧化发烟，并有刺激性的臭味，污染环境，所以应用比较少。

3.12.2 温度和 pH 值对沉积速率有什么影响?

镀液使用酒石酸盐、丙二酸盐、EDTA 作为络合剂，用氢氧化钠调整 pH 值。pH 值

根据不同工艺控制，温度控制在90℃以上。图 3-89 和图 3-90 分别为温度和 pH 值对镍离子沉积速率的影响。

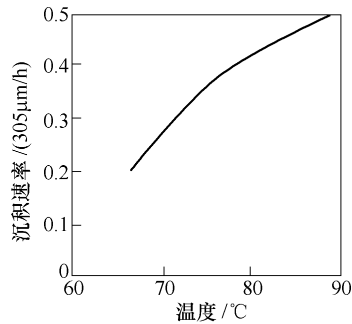


图 3-89 温度对镍离子沉积速率的影响

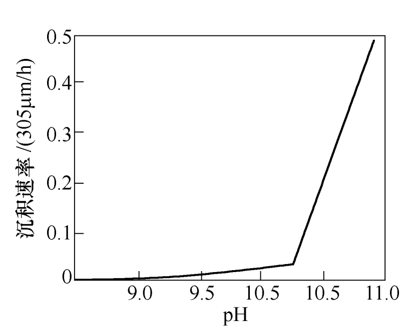


图 3-90 pH 值对镍离子沉积速率的影响

3.12.3 以肼为还原剂的典型化学镀镍工艺有哪些?

以肼为还原剂的典型化学镀镍工艺如表 3-56 和表 3-57 所示。

表 3-56 以肼为还原剂的典型化学镀镍工艺（Ⅰ）

工艺号		1	2	3	4	5	6	7	8
组分浓度/(g/L)	硫酸镍				60	29			
	氯化镍		4.8				5	12	
	乙酸镍	60		60					60
	其他组分	草酸 60		乙醇酸 60	羟基乙酸 60				
	乙二胺四乙酸钠			25					95
	酒石酸钾钠		4.6		25		6		
	EDTA 二钠盐	25							
	碳酸铵			30				1	
	肼(联氨)	100	32	100	100	13	50	7.5	100
工艺条件	温度/℃	90	95	85～90	90	85～90	95	70～100	90
	pH 值	11	10.0	10.0	11	8～10	10	10～11	11
	沉积速率/(μm/h)	12.7			12.5	2	0.2	0.1	<5

表 3-57 以肼为还原剂的化学镀镍工艺（Ⅱ）

工艺号		1	2	3	4	5	6
组分浓度/(g/L)	硫酸镍					0.05mol/L	
	氯化镍	5					
	醋酸镍		60	58	72		0.1mol/L
	肼(联氨)	30	100	125	100	0.6mol/L	2.5mol/L
	酒石酸钾钠	7					
	乙醇酸		60	58	58		
	EDTA 钠盐		25	23	23		
	磷酸钾氢钠					0.2mol/L	
	磷酸钾					0.4mol/L	
工艺条件	pH 值	10	11	10.5	10.7	12NaOH 调	12
	温度/℃	90	90	90	99	60～90	

3.13 故障的排除与不良镀层的退除

3.13.1 化学镀镍常见故障和解决方法有哪些?

化学镀镍常见故障和解决方法如表3-58所示。

表3-58 化学镀镍常见故障和解决方法

故障现象	可能原因	解决方法
镀层粗糙	1)镀液成分超出工艺规范 2)镀液pH值太高 3)镀液温度太高 4)亚磷酸盐浓度超过上限 5)镀液中有悬浮粒子 6)在生产过程中加化学品到镀液 7)用碱直接调整生产中镀液的pH值 8)用镀液溶解镍盐或次磷酸钠 9)镍盐的浓度超过上限,镀液中有游离的镍离子 10)次磷酸钠浓度超过上限 11)预处理工艺不当,污染物带入镀液	1)根据化学分析数据,调整到工艺规范 2)调整镀液pH值到工艺规范 3)调整镀液温度到工艺规范 4)用离子交换法除去一部分亚磷酸盐;或报废镀液,用离了交换法回收废液中的镍盐 5)冷却镀液到低于70℃后,过滤 6)按正确方法加化学品 7)按正确方法调控生产镀液的pH值 8)按正确方法溶解镍盐和次磷酸钠 9)如果镍盐浓度超限不多,可用镀废件消耗镍盐,然后补充次磷酸钠,调整pH值,过滤后使用。也可稀释镀液,调整镍盐浓度到工艺规范,补充其他成分。如果镍盐浓度超限较多,必须稀释镀液,调整镍盐浓度到工艺规范,补充其他成分 10)稀释镀液,调整镍次磷酸钠浓度到工艺规范,补充其他成分 11)改进预处理工艺,特别要注意漂洗镀件的内腔、不通孔等
镀液浑浊(通常发生在高速镀液,pH值高时)	1)亚磷酸盐浓度超过上限 2)镀液不含络合剂 3)镍盐浓度超过上限,镀液含有游离的镍离子 4)镀液pH值太高	1)按本表镀层粗糙故障4)的方法处理 2)改进配方,选用适当的络合剂 3)按粗糙故障9)的方法处理 4)用稀硫酸调整镀液pH值到工艺规范
镀层沉积速率慢	1)镀液pH值太低 2)镀液温度太低 3)次磷酸钠浓度太低 4)镍盐浓度太低 5)镀液大量蒸发浓缩,络合剂浓度过高 6)误加过量的络合剂 7)误加过量的稳定剂	1)用稀氨水调整镀液pH值到工艺规范 2)加温到工艺规范 3)加次磷酸钠到工艺规范 4)加镍盐到工艺规范 5)加水稀释镀液到原来液面高度,使络合剂的浓度符合工艺规范 6)加水稀释镀液,使络合剂浓度符合工艺规范,相应地补充镍盐、次磷酸钠和缓冲剂等 7)加水稀释镀液,使稳定剂浓度符合工艺规范,相应地补充镍盐、次磷酸钠、络合剂和缓冲剂等

（续）

故障现象	可能原因	解决方法
镀层不完整	1）镀件的装挂方式不适当，镀件的腔、孔上部有空气存留，没有接触镀液，或不利于氢气逸出 2）预处理工艺不当，镀件部分表面钝化或有油污 3）镀液被十二烷基硫酸钠污染 4）漂洗水被铅、铋、镉或汞等非常有害的重金属杂质污染	1）要注意工件的排气，可在化学镀的过程变换装挂方式，使工件各部位镀层均匀 2）改进预处理工艺，使镀件表面清洁、无钝化部位或油污 3）用 1～2g/L 的活性炭吸附除去十二烷基硫酸钠 4）更换漂洗水；检查，消除铅、铋、镉或汞等重金属杂质污染源
槽壁上大量析放氢气，沉积镀层的速率缓慢	1）加温镀液的方式不适当，槽壁局部过热，槽壁沉积上海绵状镍，催化次磷酸钠的氧化-还原反应 2）没有清除沉积在槽壁上的海绵状镍，就使用该镀槽	1）改进加温镀液方式，除去已沉积在槽壁上的海绵镍 2）使用镀槽以前必须先清除沉积在槽壁上的海绵状镍
镀层与基体结合不好	1）预处理不当 2）漂洗水被污染 3）化学镀过程中途中断 4）镀液被金属杂质污染	1）改进预处理工艺，使镀件表面清洁、活化 2）及时更新漂洗水 3）化学镀过程中不要将镀件提起 4）在废工件上对镀液进行消耗性处理或更换部分镀液
镀液不沉积镍	1）基体没有催化活性 2）配料错误，镀液中不含有次磷酸钠 3）稳定剂浓度太高 4）镀液温度太低 5）镀液 pH 值太低	1）铜质镀件要挂在铁质的挂钩上。大型铜质镀件挂入镀槽后，要迅速在几个部位与铁质挂钩（最好已镀上无电解镍的）短时间接触，以引发镍的沉积。对于非金属材料的无电解镀镍，要改进预处理工艺 2）重新加入次磷酸钠 3）稀释镀液，补充镀液其他组分 4）调整温度 5）将镀液温度降低，后调整 pH 值
镀液大量放出氢气，布满黑色的海绵状镍	同镀层粗糙故障中 1）～8）	
镀层分布不均	大工件化学镀过程中镀层随工件的形状变化	在化学镀前工件没有预热，化学镀时工件不同地方温度有差别而镀速不一样，解决方法是先将大工件进行预热

3.13.2　不良镀层的退除方法有哪些？

不良镀层的退除方法有以下几种：

1. 钢铁基体上化学镀镍层的退除溶液（表 3-59、表 3-60）

表 3-59 钢铁基体上化学镀镍层的退除溶液（Ⅰ）

组分	间硝基苯磺酸钠	柠檬酸钠	氰化钠	氢氧化钠
含量/(g/L)	70～80	8～10	65～75	50～60

表 3-60 钢铁基体上化学镀镍层的退除溶液（Ⅱ）

组分	浓硝酸	浓盐酸
体积份	9	1

此溶液不能加水，工件应干燥，否则会腐蚀钢铁基体。若在退除过程中取出查看，看后应先浸浓盐酸后再继续退除。

2. 铜及铜合金基体上化学镀镍层的退除（见表 3-61、表 3-62）

表 3-61 铜及铜合金基体上化学镀镍层的退除（Ⅰ）

配方及工艺条件	间硝基苯磺酸钠	硫酸	硫氰化钠	温度
数据	60～65g/L	100g/L	1g/L	90～95℃

表 3-62 铜及铜合金基体上化学镀镍层的退除（Ⅱ）

配方及工艺条件	间硝基苯磺酸钠	乙二胺	硫氰化钠	温度
数据	60～65g/L	200～220mL/L	1g/L	90～95℃

3. 不锈钢基体上化学镀镍层的退除

不锈钢基体上化学镀镍层的退除用 1 ∶ 1（体积比）稀硝酸溶液。

3.14 金属材料上的化学镀镍及其应用

3.14.1 化学镀镍在钢铁件上的应用有哪些?

钢铁材料是化学镀镍最常用的基体材料，通过化学镀镍层可以提高其硬度、耐蚀性、耐磨性等性能，可以避免用难于加工的不锈钢来提高钢铁的表面性质。在许多情况下，如镀内部镀层和镀复杂形状的钢铁件，用化学镀镍代替镀硬铬具有许多优点。化学镀镍的钢铁件常应用于汽车工业、化学工业、机床结构等多个行业，如表 3-63 所示。化学镀镍在钢铁件上的应用如图 3-91 所示。

3.14.2 铝及铝合金上如何进行化学镀镍?

在铝合金件上进行化学镀镍不仅能使其耐蚀性、耐磨性、焊接性等性能得到提高，而且镀层与铝基体间结合好，镀层外观漂亮，加之化学镀镍层耐蚀性优于电镀镍层，在还原性腐蚀介质中优于不锈钢，本身的孔隙率也很低。因此，在航天航空、国防、电子和民用工业上获得了广泛的应用。

图 3-92 所示为化学镀镍在铝件上的应用实例。

表 3-63　化学镀镍在钢铁件上的应用

工业	应　　用	厚度/μm	工业	应　　用	厚度/μm
汽车工业	散热器	2.5～7.5	生产制造	挤压模	7.5～50
	传动轴	5～10		管道	18～125
	化油器	12.5～28		齿轮和轴承	12.5～38
	齿轮	10～38	材料搬运	传输机	25.4～75
	装饰零件	5～18		液压设备	30～100
航空航天工业	驱动机组	25～30		链条	7.5～18
	液压零件	12.5～38		压力缸	18～75
	压缩机零件	7.5～38	石油工业	阀门	30～100
	电动机轴承	7.5～38		排气管	30～75
	联轴器	15～38		立柱	30～75
军事工业	履带式车辆	38～50		输送机零件	25～75
	爆炸室	7.5～18		管道铸件	25～75
	海军艇用设备	38～100	食品工业	继电器	30～38
	发射装置	10～130		辊子	20～75
化学工业	泵外壳	38～100		割肉刀	18～38
	鼓风机外壳	38～100		肉钩	38～50
	管道管件	25.4～75		运输机链条	30～50
	压力缸	75～200	运输	柴油机轴	7.5～38
	过滤器	12.5～200		传动零件	18～30
生产制造	模具	5～250		阀轴	7.5～38
	附属设备	35～100		发动机轴	12.5～25

由于铝是一种比较活泼的金属，在大气中表面极易生成一层薄且致密的氧化膜，又由于它电极电位较负，在镀液中可与多种金属离子发生置换反应，在铝材表面形成疏松粗糙的接触性镀层，严重影响镀层与基体间的结合强度。另外，由于铝属于两性金属，在酸、碱溶液中都不稳定，这给化学镀镍造成很大的困难。而且，由于铝基体与镀镍层的膨胀系数不一样，当环境温度发生变化时，极易产生内应力而破坏镀层，导致镀镍层脱落。

因此，要在铝基材料上获得结合力良好的化学镀镍磷合金镀层，必须解决上述问题，结合力的好坏直接取决于前处理工艺的优劣。要在铝合金基体表面得到结合力强、性能优良的化学镀镍层，正确的前处理是获得成功的关键。常用的方法有：①传统的二次浸锌工艺的发展；②铝上直接化学镀镍工艺的开发；③采用置换镀镍的方式替换传统的浸锌工艺。

3.14.3　影响铝上化学镀镍的因素有哪些?

通过从脱脂、酸洗、浸锌、结合力、内应力以及操作中的注意事项等几个方面研究影响铝上化学镀镍的因素，认为正确的操作是十分重要的，即便是最好的配方在很恶劣的操作条件下也得不到质量好的镀层。特别强调清洗的重要性，还要防止酸性溶液带入浸锌溶液中。其次强碱性的浸锌溶液不易清洗干净，容易黏附在工件表面上而带入化学镀镍溶液中，引起化学镀镍溶液的 pH 值的变化，从而导致镀层的内应力升高和结合力下降等故障。此外应避免过度浸锌，否则会降低结合力，缩短化学镀镍液寿命。与钢铁

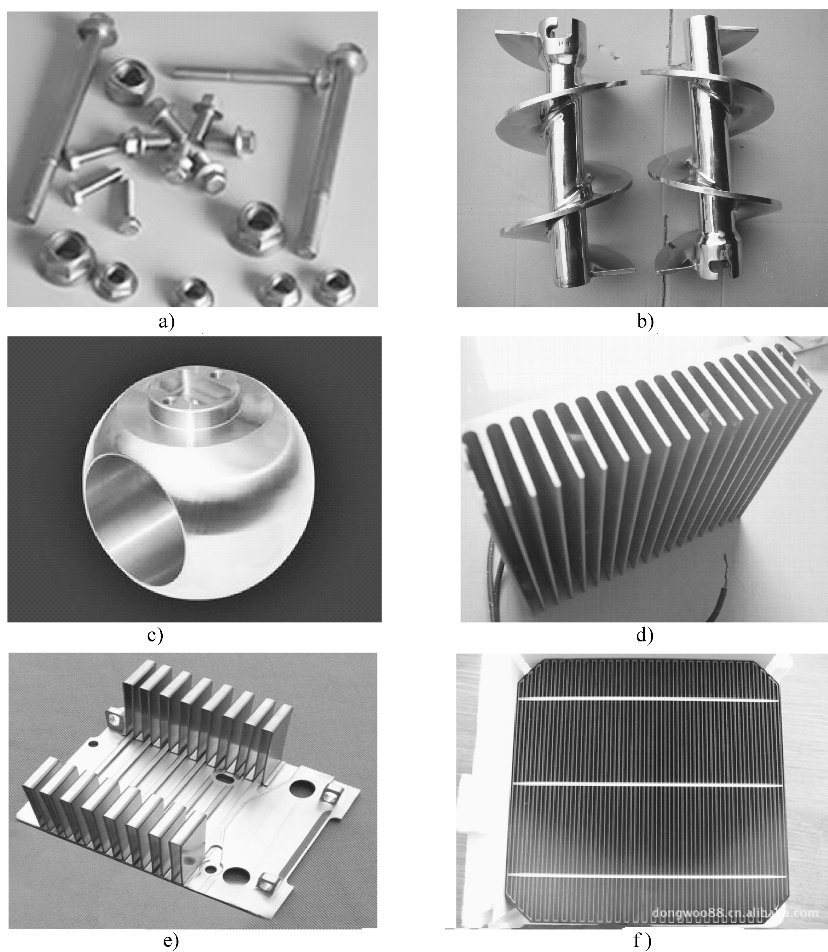


图 3-91　化学镀镍在钢铁件上的应用实例

a）化学镀镍在零部件及套管上的应用　b）化学镀镍在食品机械零件上的应用　c）化学镀镍在球形件上的应用　d）化学镀镍在散热片上的应用　e）化学镀镍在散热器上的应用　f）化学镀镍在太阳能电池板上的应用

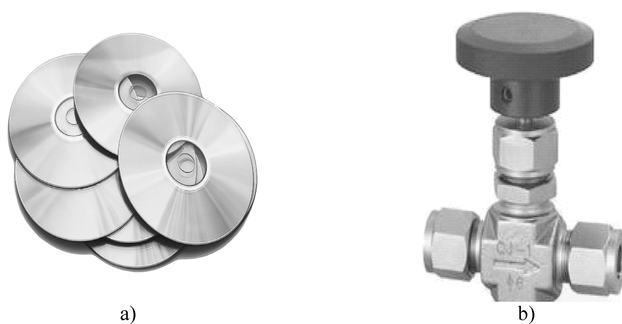


图 3-92　化学镀镍在铝件上的应用实例

a）化学镀镍在光盘上的应用　b）化学镀镍在管路上的应用

件相同的是，化学镀镍后进行低温热处理（190℃，1h），也可以提高镀层和铝基体之间的结合力。

3.14.4　铝上化学镀镍产生缺陷的原因有哪些？

首先，基体的表面状态是影响化学镀镍质量的重要因素。铝合金化学成分和不同的加工工艺都会影响基体的表面状态。其次是工件的表面处理，包括脱脂、酸洗、碱蚀、浸锌等步骤，浸锌溶液中的锌离子浓度、络合剂和溶液使用时间的长短都是影响镀层质量的因素。再其次是化学镀镍溶液的 pH 值、添加剂、使用周期等对镀层应力也有影响。

浸锌所获得的极薄锌层在化学镀镍时几乎完全溶解，因此，在浸锌后先进行短时间化学镀镍（闪镀化学镍）将其作为预镀层，以延长主镀槽溶液的使用寿命。

3.14.5　铝上化学镀镍处理方式与镍的初期沉积层结构有什么关系？

采用二次浸锌方式对铝进行预处理时，第一次浸锌后在铝表面置换出来的锌结晶的晶粒尺寸为1μm左右，而且其中还含有约1%（质量分数）的铁元素，剥离这些锌晶体后发现在其下面有着众多的岛状，金字塔状，或者是形状更繁杂的微小突起，这些突起状的物质不是锌或铁的溶解残余物，而是在第一次浸锌过程中，置换析出锌晶粒的同时，铝溶解所造成的凹陷的边缘。在第二次浸锌后，锌不是在基体的平滑处析出，而是优先在剥离第一次浸锌晶粒后的岛状突起部分析出。和第一次浸锌的情况相同，第二次浸锌过程中置换的晶粒中也含有约1%（质量分数）的铁元素，还发现随着浸锌液中碱浓度的增加，置换锌的量下降，而且其晶粒的尺寸也变小。锌晶粒生长模型示意图及铝基体上化学镀镍各阶段表面模型示意图如图3-93、图3-94所示。

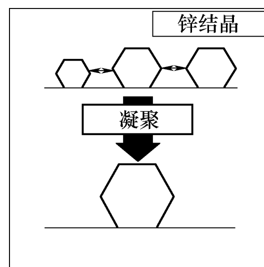


图3-93　锌结晶生长模型示意图

3.14.6　铝上直接化学镀 Ni-P-B 的工艺条件是什么？

不经浸锌在铝上直接化学镀 Ni-P-B 镀层的工艺条件如表3-64所示。

表3-64　在铝上直接化学镀 Ni-P-B 镀层的工艺条件

配方及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	HCOOH	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	$NaBH_4$	温度	pH值
数据	0.3mol/L	0.6mol/L	0.2mol/L	0.01mol/L	(80±1)℃	5.5

3.14.7　置换镀镍预处理工艺的内容是什么？

在大规模集成电路（LSI）的生产过程中，经常要在铝基体上化学镀镍。由于有机光刻胶不耐强碱，因此不能采用浸锌工艺。以次磷酸钠作还原剂的化学镀镍液不能直接在铝上施镀以获得镍磷镀层，因为铝对次磷酸钠的氧化没有催化活性。镀液组成和操作条件如表3-65所示。置换反应的最佳 pH 值为9，若 pH<7 则置换反应不能进行，过高则结晶粗大。最佳温度为60℃，过低则不能置换。

表3-65　在铝上化学镀镍工艺

配方及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	HCOOH	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	温度	pH值	搅拌方式
数据	0.05mol/L	0.20mol/L	0.30mol/L	60℃	9	空气搅拌

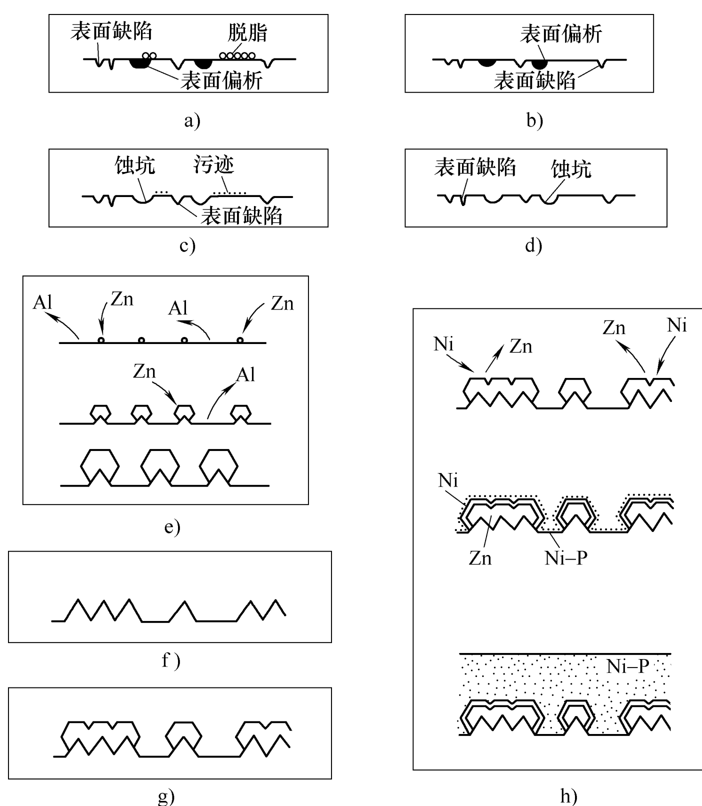


图 3-94　铝基体上化学镀镍各阶段表面模型示意图

a）铝基体　b）碱脱脂　c）酸洗　d）活化　e）第一次浸锌

f）锌的剥离　g）第二次浸锌　h）化学镀镍

置换镀镍预处理工艺流程如图 3-95 所示。铝和镍的置换速度与置换镀液的组成及操作条件有关。置换层与铝基体之间的结合力与置换溶液中所采用络合剂的种类之间的关系如图 3-96 所示。

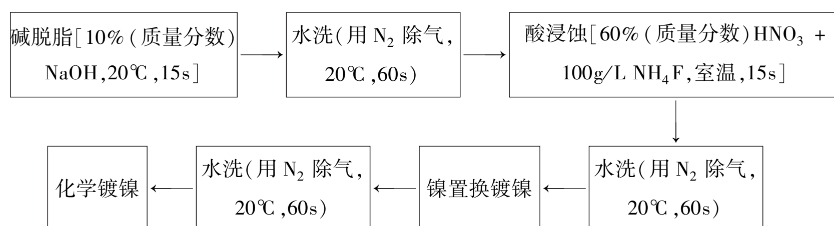


图 3-95　置换镀镍预处理工艺流程

3.14.8　镁合金的特点是什么？

镁合金在航空、汽车、电子行业等的应用越来越广泛。这是因为镁合金具有密度小和刚性好的特性。例如，AZ91 镁合金的相对密度是铝的 2/3，接近一些工程塑料的密

度，但它比工程塑料刚性好，具有不吸附液体和油脂等优点。但是镁是一种很活泼的金属，在酸性介质中，特别是在含有氯离子的体系中会受到强烈的腐蚀。因此，应对镁合金进行各种表面保护。通常采用的方法有铬酸钝化、铬酸钝化后再喷涂涂料、阳极氧化、电镀或化学镀。其中，对镁合金进行化学镀镍处理，由于不仅可以获得较高的耐蚀性和耐磨性，而且能够在形状复杂的铸件上得到厚度均匀的镀层，因而受到重视。

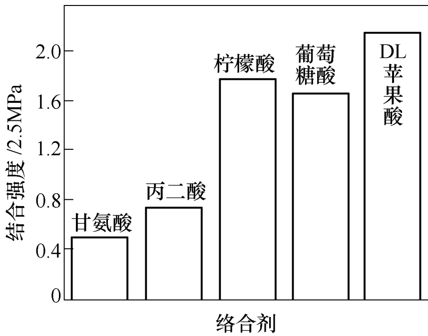


图 3-96　不同络合剂对 Al 基上 Ni 层的结合强度的影响

3.14.9　镁合金镀镍工艺的内容是什么？

由于镁合金表面易被氧化形成保护性较差的氧化膜，这层膜的存在导致镀层很难沉积，因此，必须对其进行适当的预处理。镁上化学镀镍的关键技术是镀前预处理。

传统的工艺是脱脂活化后浸锌，再镀铜，最后化学镀镍。经改进后比较简单的工艺是：先碱性脱脂，再进行铬酸浸渍和氢氟酸处理，最后进行化学镀镍。时间足够长的铬酸处理和氢氟酸处理都很重要，这是因为当非常厚的铬的氧化物和氟化物膜存在于镁的表面时，可以防止镁在化学镀镍溶液中溶解以及形成镍的置换层。

卫星上的波形管（TWT）由 ZM21 镁合金制造。传统的表面处理方法是阳极氧化，现在采用耐蚀性好、焊接性好的化学镀镍工艺，如表 3-66 所示。经过对镀层的力学性能、在环境中的稳定性（湿热试验、腐蚀试验、热稳定性试验、热循环试验、热真空试验）以及焊接性的检测，表明此工艺能提供优良的镀层，能满足要求。

表 3-66　镁合金镀前预处理的工艺

序号	步骤	溶液组分	浓度	温度/℃	时间	要求
1	超声波脱脂	异丙醇			6.5～10min	
2	碱性脱脂	NaOH	50g/L	10±5	8～10min	
		$Na_3PO_3 \cdot 12H_2O$	10g/L			
3	水洗					
4	铬酸浸渍	CrO_3	125g/L	室温	45～60s	搅拌
		HNO_3（质量分数为 70%）	110mL/L			
5	水洗					
6	氟活化	HF（体积分数为 40%）	385mL/L	室温	10min	搅拌
7	水洗					
8	化学镀镍	$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$	10g/L	80±2	60min	搅拌、连续过滤，pH 值为 6.5±1.0
		HF（体积分数为 40%）	12mL/L			
		$C_6H_2O_7 \cdot H_2O$（一水柠檬酸）	5g/L			
		NH_4HF	10			
		氨水（质量分数为 25%）	30mL/L			
		$NaH_2PO_3 \cdot H_2O$	20g/L			
		硫脲	1×10^{-3}g/L			

（续）

序号	步骤	溶液组分	浓度	温度/℃	时间	要求
9	水洗					
10	钝化	CrO_3	2.5g/L	90～100	10～15min	
		$Na_2Cr_2O_7$	120g/L			
11	热水洗					吹干
12	热处理			230	2h	无尘，温度均匀

3.14.10 钛合金上化学镀镍的工艺特点是什么？

作为轻金属王的钛及其合金具有较小的密度和较高的强度，能承受高温，同时具有优异的耐蚀性能，因而在航天工业上的应用日益增加。但是它在高温下容易氧化，因此要用适当的表面处理方法来克服这些弱点。由于钛很活泼，极易在表面形成氧化膜，因而它是难以进行表面处理的金属之一。钛上化学镀镍的难点也在于它的预处理工艺。钛合金上化学镀镍及镍上镀金的工艺如表 3-67 所示。

表 3-67 钛合金上化学镀镍及镍上镀金的工艺

序号	步骤	溶液组分	浓度	时间	pH 值	温度/℃	要求
1	超声波清洗	甲乙酮		5～10min			
2	除氧化皮	NaOH	500g/L	15～20min		90	
		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100g/L				
3	清洗						
4	酸浸蚀	HNO_3（质量分数为 70%）	275mL/L	20～30s			
		HF（体积分数为 40%）	225mL/L				
5	水洗						
6	浸锌	$Na_2Cr_2O_7$	100g/L	3～4min	2.0±0.2	90～95	
		HF（体积分数为 40%）					
		$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$	12g/L				
7	水洗						
8	退锌	HNO_3（质量分数为 70%）	275mL/L	45～60s			
		HF（体积分数为 40%）	225mL/L				
9	水洗						
10	二次浸锌	$Na_2Cr_2O_7$	100g/L	5～6min			
		HF（体积分数为 40%）	65mL/L				
		$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$	12g/L				
11	水洗						
12	化学镀镍	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	30g/L	75～90min	4.5～5	90～98	连续搅拌和过滤
		$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10g/L				
		Na_3Cit	12.5g/L				
		CH_3COONa	5g/L				
		NH_2CSNH_2	1mg/L				
13	水洗						
14	热处理			1h		150	
15	活化	H_2SO_4（质量分数为 15%）		30s			
16	水洗						

（续）

序号	步骤	溶液组分	浓度	时间	pH 值	温度/℃	要求
17	闪镀金	$KAu(CN)_2$	3～4g/L	2min	3～4	60	Pt 作阳极，0.2A/dm^2
		$H_3Cit \cdot H_2O$	45～55g/L				
		$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	45～55g/L				
18	镀金	$KAu(CN)_2$	10～12g/L	15min	3.5～4.0	68～70	阴极移动，连续过滤，Pt 作阳极，0.4A/dm^2
		$H_3Cit \cdot H_2O$	45～55g/L				
		$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	45～55g/L				
19	热水洗						
20	热处理			2h		150	

由该工艺得到了结合力很好的镀层，可以经受－190～150℃的热循环试验，完全适应于航天工业。

3.14.11　铜及铜合金上化学镀镍需要注意哪些方面？

铜及铜合金上化学镀镍需要注意三个方面。

1）铜及铜合金不具有自催化性能，即它本身不能诱发次磷酸钠的氧化释放电子去还原镍离子。因此，黄铜件在实施化学镀镍之前必须进行特殊的预处理来诱导镍的沉积。可以采用的方法有铁引发法、闪镀镍法以及化学活化法。化学活化法包括强还原剂预处理和氯化钯活化。

2）铜及铜合金在含氨溶液及许多有机络合剂溶液中能迅速发生腐蚀，特别是黄铜容易在酸性溶液中发生选择性脱锌腐蚀。

3）铜及铜合金件的预处理与钢铁件有很大的不同，要特别注意。铜属于非催化性金属，因此，铜及铜合金件与钢铁件预处理的主要不同之处在于活化工序，也就是得到催化活性的步骤。铜及铜合金件化学镀前的活化方法主要有：①用已经活化的具有催化活性的金属，如铁丝，接触进入镀液中的工件；②工件带电入镀液，阳极为镍液，工件为阴极，槽压为1～2V，时间为30～60s；③工件预浸氯化钯溶液（Pd：0.01～0.1g/L），催化活化。

3.14.12　铜及铜合金上获得均匀良好的镀镍层的工艺流程有哪些？

由于铜及铜合金的自身特点，要保证其表面获得均匀的结合力良好的镀镍层，无论是对各预处理溶液还是化学镀镍溶液的组成都有着一些特殊的要求。

1）采用强还原剂处理（如二甲氨基硼烷）的化学镀镍工艺流程如图3-97所示。

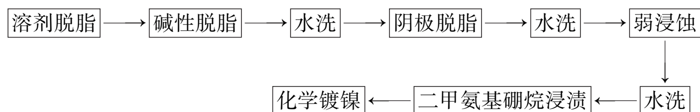


图3-97　采用强还原剂处理的化学镀镍工艺流程

2）采用电镀镍诱导的化学镀镍工艺流程如图3-98所示。

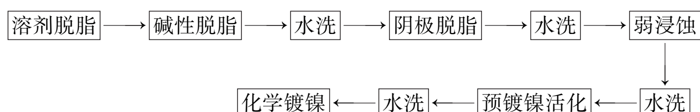


图3-98　采用电镀镍诱导的化学镀镍工艺流程

3.14.13　钼上化学镀镍的工艺特点是什么?

钼在晶体管封装中有着广泛的应用，主要是因为钼的热膨胀系数和硅与 Al_2O_3 的热膨胀系数大小匹配，在晶体管封装的热胀冷缩的过程中与硅的收缩一致。然而钼片本身的钎焊性很差，而镍层具有良好的钎焊性，因此需要在钼片上用化学镀镀上一层镍层。电镀镍层易起泡，且电镀的效率低，因而一般情况下不采用。

钼片上的化学镀镍工艺重点也在于其预处理工艺。钼片在机械加工后，由于表面有油污存在，因而必须先进行脱脂处理，然后温水清洗，干燥后在1000℃氢气中退火10min以除去钼片的表面张力；在退火处理之后，将钼片移至煮沸的NaOH稀溶液中进一步脱脂；然后用盐酸或硫酸溶液对钼片进行腐蚀处理，之后用铬酸溶液去掉黑色膜。但对于钼片表面有较厚氧化层者，则应采用喷砂处理。在化学镀镍之前的最后一道工序就是活化处理：室温下将其浸入含 HNO_3 10%（质量分数）、H_2SO_4 12%（质量分数）的水溶液中3~5min即可，紧接着就可以施镀了。由于钼本身不具有自催化能力，因而必须采用诱发处理，才能使镍产生沉积。一般采用在化学镀镍液中将镀件作为阴极进行3~5min的通电处理，也可以采用氯化钯活化法处理或贱金属引发处理。

镀镍后的钼片，在800~820℃氢气中退火10min，如果镀层不起皮不起泡，且保证银铜钎料在800℃下有良好的流动性和浸润性，又能满足晶体层封装中的钎焊性，即为合格镀层。

3.15　非金属材料上的化学镀镍及其应用

3.15.1　非金属材料导电化处理有哪些方法?

众所周知，非金属材料一般不具备导电性，特别是在化学镀镍中不具备催化活性，因而要获得与非金属材料基体结合力良好的化学镀镍层最为重要的是这些材料的镀前预处理工作。化学镀往往作为金属材料导电化的处理方法，而后多要进行电镀加厚处理。

非金属材料导电化处理方法有三种：①采用粗化敏化活化法；②采用非金属无机导电膜法（石墨、金属硫化物等）；③采用涂覆有机导电高分子膜层的方法。其中②对于塑料件的导电化处理是非常简单和实用的方法。由于铬、铅、锌、铁、镍、钴、钯、银、铜都十分容易生成硫化物，例如，铜和硫反应生成非整比的硫化物的分子式为 $Cu_{2-x}S$（$0<x<1$），而且这些金属的硫化物都具有导电性。

3.15.2　ABS塑料的化学镀镍流程是什么?

在种类繁多的塑料中，工程塑料是目前发展很快，也是应用越来越广泛的一类材料。所谓的工程塑料必须具备如下性能：

1）在很宽的温度范围内具有优秀的机械强度。

2）具有长期的耐化学药品、耐热、耐气候变化等诸多性能。

3）具有优秀的绝缘性和介电性。

4）具有优良的加工性，同时能够保证尺寸的高精密性和稳定性。常用的工程塑料有尼龙、聚碳酸酯、聚缩醛树脂、聚苯氧基树脂、聚酰亚胺等。

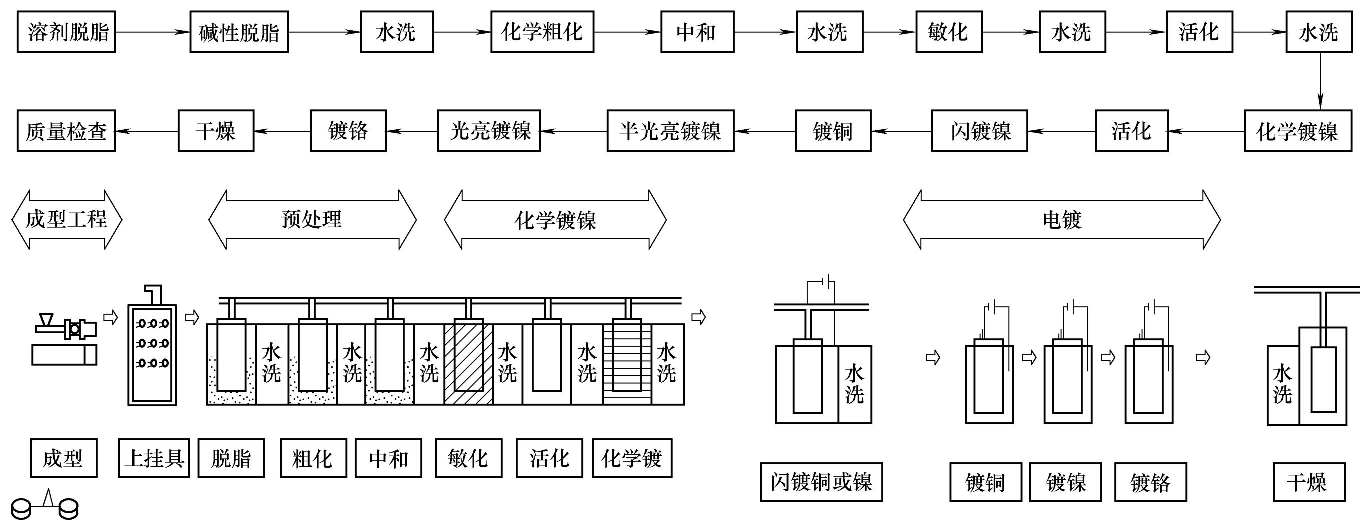


图 3-99　ABS 塑料化学镀镍生产流程示意图

原则上任何一种塑料都可以通过适当的预处理后进行化学镀镍。然而目前应用最为广泛的是被称为“可镀塑料”的 ABS 塑料。ABS 塑料是由 A 组分（丙烯腈）、B 组分（丁二烯）、S 组分（苯乙烯）三元共聚而成的。其中 A 与 S 发生的是共聚，B 组分是自聚成球形状态后分散在 AS 共聚组分中。丁二烯自聚后存在着大量的碳碳双键，碳碳双键容易发生氧化断键，丁二烯能够溶解在强氧化性的铬酸与硫酸的混合溶液中。ABS 塑料之所以容易进行金属化处理就在于其中存在高度弥散的球状丁二烯组分。ABS 塑料化学镀镍及后续工艺流程如图 3-99 所示。处理后的 ABS 塑料断面示意图如图 3-100 所示。

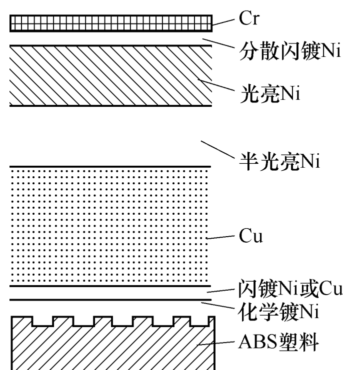


图 3-100 处理后的 ABS 塑料断面示意图

3.15.3 什么是粗化？

粗化是用硫酸和铬酐将 ABS 塑料中的 B 组分溶解掉，同时在其表面引入亲水的基团如羟基、磺酸基、羰基使工件表面由憎水变为亲水。粗化液的配方及工艺条件如表 3-68所示。ABS 的粗化作用断面示意图如图 3-101 所示。

表 3-68 粗化液的配方及工艺条件

配方及工艺条件		浓硫酸溶液	高铬酐溶液
组分浓度/(mL/L)	H_2SO_4	550	200
	CrO_3	饱和	400g/L
工艺条件	温度/℃	65～70	65～70
	时间/min	20～30	5～15

经常采用的是高浓度的硫酸而后采用的是高浓度的铬酐，这是由于高浓度硫酸溶液中的粗化时间要长，条件范围窄，粗化液不能再生使用。高铬酐溶液的优点是不容易粗化过度，得到的表面粗糙度均匀，容易获得均匀光亮的化学镀镍层。

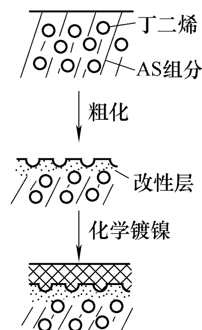


图 3-101 ABS 的粗化作用断面示意图

3.15.4 改性聚苯氧树脂（PPO）的粗化处理工艺是什么？

PPO 树脂是美国捷内拉尔公司开发的改性聚苯氧树脂，它具有优秀的耐热性，在低温环境下仍具有耐冲击性，而且有很好的成型精度，所以是很重要的一类工程塑料。它的粗化一般采取三步进行：第一步的粗化液采用的是体积比为 10% 的专用粗化液，处理温度为 25～35℃，时间为 2～5min；第二步采用的是 400g/L 的铬酐，200mL/L 的硫酸水溶液，温度为 65～68℃，时间为 6～8min；第三步采用的是 200g/L 的铬酐，30mL/L 的硫酸水溶液，温度为 60～65℃，时间为 3～5min。

3.15.5 聚酰胺树脂（PA）的粗化工艺是什么？

聚酰胺树脂（PA）的粗化分两步进行：第一步粗化液含有 190～210mL/L 的浓盐酸，以及适当的有机酸及表面活性剂，处理的温度为 30～40℃，粗化的时间为 6～12min；第二步粗化采用的是 50～80mL/L 的浓盐酸，处理温度为 20～30℃，时间为 1～2min。

3.15.6 聚碳酸酯（PC）/ABS 合金塑料的粗化处理工艺是什么？

这种由 PC 和 ABS 塑料构成的合金塑料兼有两种组分的优点，具有优秀的耐热性、耐冲击性及尺寸稳定性，而且价格便宜。塑料合金的构成比例不同性能也不尽相同。它的粗化分两步进行：第一步采用的溶液是质量分数为 50% 的二甲基甲酰胺，处理温度为 30～40℃，时间为 2～3min；第二步采用的粗化液为 400g/L 硫酸与 400g/L 的铬酐水溶液，处理温度为 65～75℃，时间为 7～15min。

3.15.7 聚缩醛树脂（POM）的粗化工艺是什么？

聚缩醛树脂（POM）是具有优秀强度的晶态树脂，能够代替金属，目前实用范围广泛。这种树脂分为两类，一类是共聚物，一类是单分子聚合型，其结构式如图 3-102 所示。

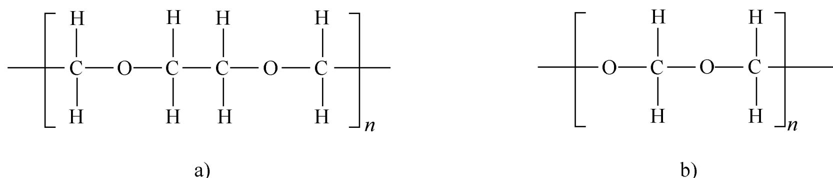


图 3-102 聚缩醛树脂结构式

a）共聚聚缩醛树脂结构式 b）单分子聚缩醛树脂结构式

粗化的时间和表面状态有着密切的关系，对于共聚物的 POM 树脂采用的粗化液是 130mL/L 的浓盐酸与 300mL/L 的浓硫酸的水溶液，处理温度为 25℃。对于单分子聚合型的 POM 树脂的粗化液采用的是 200mL/L（质量分数）为 98% 的磷酸与 300mL/L 的浓硫酸水溶液，处理温度为 25℃。

3.15.8 聚丁烯对苯二甲酸酯（PBT）的粗化工艺是什么？

聚丁烯对苯二甲酸酯（PBT）的粗化也分为两步进行：第一步的粗化液为 550g/L 的浓硫酸与 220g/L 的铬酐水溶液，处理温度为 65～68℃，时间为 4～6min；第二步的粗化液为氢氧化钠 200g/L，PET 专用粗化液 200mL/L，处理温度为 70～75℃，时间为 15～25min。

3.15.9 分步活化法内容是什么？

活化的作用是使基体表面形成一层非连续的贵金属颗粒，使基体表面具有催化还原铜的能力，从而使化学镀铜反应在整个催化处理过的基体表面上顺利进行。化学镀铜的活化方法多年来一直采用敏化-活化两步处理法。首先用 5%（质量分数）的氯化亚锡水溶液进行敏化处理，敏化是在含氯化亚锡 40g/L、盐酸 100mL/L 的溶液中浸渍，不清洗直接浸入活化液，其目的是减少水分带入。此步有时也称为“预浸”。然后再用

1% ~3%（质量分数）的 $PdCl_2$、$AuNO_3$ 或 $AgNO_3$ 的水溶液进行活化处理。活化的实质是在工件表面植入具有对次磷酸氧化和镍离子还原具有催化活性的金属离子，目前最为广泛的是氯化钯法。活化液的配方及工艺条件如表 3-69 所示。

表 3-69 活化液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	$PdCl_2 \cdot 2H_2O$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	HCl（密度为 1.18g/cm³）	温度	时间
数据	0.1 ~0.3g/L	10 ~20g/L	150 ~250mL/L	30 ~40℃	1 ~3min

3.15.10 分步活化法存在什么问题？

分步活化法存在两个严重的问题：①孔金属化的合格率低，在化学镀铜后有个别孔沉积不上铜，其主要原因是 Sn^{2-} 很易氧化，特别是敏化后水清洗时间稍长，Sn^{2-} 被氧化为 Sn^{4-}，从而失去敏化效果，使个别孔沉积不上铜；②活化剂采用的单盐化合物和铜箔产生置换反应，在铜表面上产生一层松散的贵金属置换层，如果在上面直接化学镀铜，会造成镀铜结合不牢，特别是多层板造成金属化孔和内层线连接不可靠。解决金属化孔内层印制导线连接不可靠，真正用于实际生产的是一次活化法的胶体钯活化法和分步活化法的螯合离子钯活化法。这两种活化法从根本上解决了 Pd^{2+} 和铜之间产生置换反应的问题。

3.15.11 锡离子和钯离子吸附脱附时有什么区别？

锡离子和钯离子吸附动力学曲线如图 3-103 所示。由图 3-103 可看出，一次浸时，在 10min 之前吸附量上升很快，之后变化不大。然而在玻璃上多次浸时，在 20min 后锡的吸附仍未饱和（曲线 3）。曲线 4 为多次敏化后钯的吸附。敏化后钯的吸附量是未进行敏化时的钯的吸附量的 50 倍。

玻璃上钯的吸附量与锡的吸附量的对比如图 3-104 所示。从图中可以看出，在玻璃上钯的吸附量要远比锡的吸附量大。

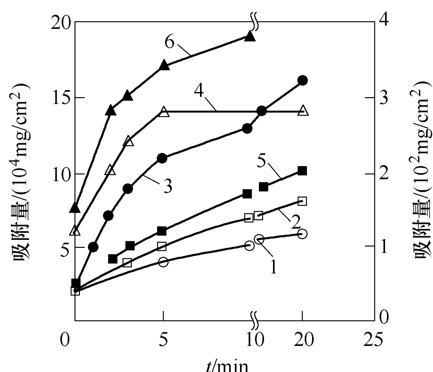


图 3-103 锡离子和钯离子的吸附动力学曲线

1、2、3—锡离子从 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 吸附到光玻璃 4—多次敏化后钯的吸附 5、6—锡离子从 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 吸附到石英

注：其中 1、2、5 为新样品，3、4、6 在同一样品上进行。

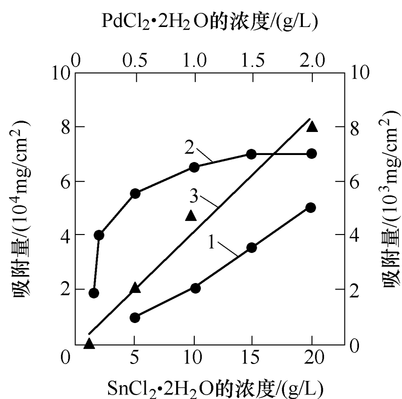


图 3-104 玻璃上钯的吸附量与锡的吸附量的对比

1—Sn 在光玻璃上的吸附 2—Pd 在光玻璃上的吸附 3—Sn 在石英上的吸附

锡和钯离子在水溶液中的脱附情况如图 3-105、图 3-106 所示。由图可以看出，锡离子的存在不仅保证了钯的吸附量，还增加了钯与表面吸附键强度。

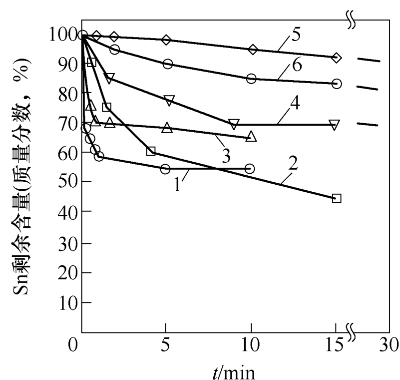


图 3-105　锡离子在水溶液中的脱附情况

注：Sn 离子从水溶液（1、4、5）中的脱附动力学及在同溶液（2、6）中同位素离子交换脱附动力学，以及在 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶液（3）中被 Pd 离子替换动力学，其中 1、3 曲线在光玻璃上进行，4、6 在石英上。

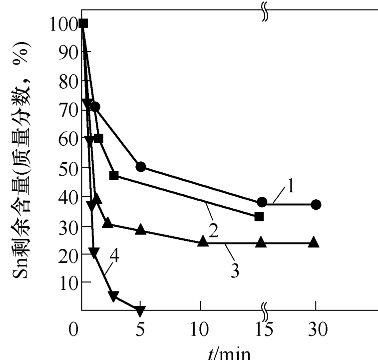


图 3-106　钯离子在水溶液中的脱附情况

注：Pd 离子从水溶液（1、4）中的脱附及在同溶液（2、3）中同位素离子交换脱附动力学。

经锡、钯和次磷酸离子依次处理后的 X 射线衍射光谱如图 3-107 所示，由图可以看出，锡和钯的吸附是以接近其氯化物的初始形式存在的。没有在活化过程中被还原的钯离子，在次磷酸中被还原了。

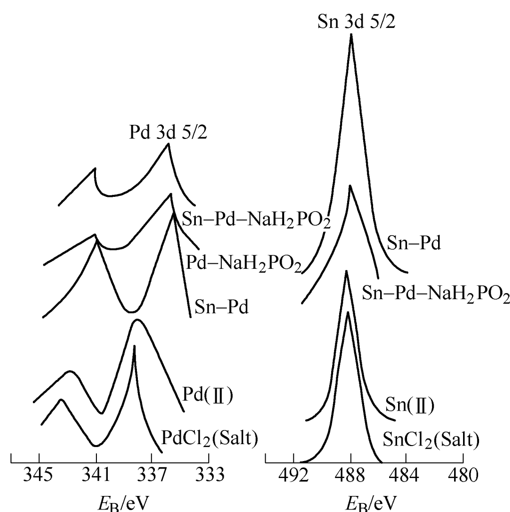


图 3-107　X 射线衍射光谱

3.15.12 胶体钯活化法的内容是什么?

敏化-活化一步法是化学镀前催化处理的一个重大改进，在目前的塑料电镀、印制板孔金属化生产上得到广泛的应用。目前国内应用的胶体钯溶液一般是按表3-70和表3-71配制的。

表3-70 胶体钯溶液的配制（Ⅰ）

组分	$PdCl_2$	HCl(37%)	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	H_2O
含量	1g/L	200mL/L	2.54g/L	100mL/L

表3-71 胶体钯溶液的配制（Ⅱ）

组分	HCl(37%)	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	$Na_2SnO_3 \cdot 7H_2O$
含量	100mL/L	70g/L	7g/L

将70g氯化亚锡加入到100mL浓盐酸中，不断搅拌至完全溶解，加入7g锡酸钠，搅拌均匀，此为Ⅱ液。将1g氯化钯加入200mL浓盐酸中搅拌至完全溶解，再加100mL蒸馏水在（30±2）℃下，加入2.54g氯化亚锡，并不断搅拌，此为Ⅰ液。从加入氯化亚锡起计时，将Ⅰ液搅拌反应12min后，立即将Ⅱ液慢慢倒入Ⅰ液中。将配好的胶体钯溶液置于（45±5）℃的水溶液中保持3h，再加去离子水至1L，即得到性能优良的胶体钯活化液。保温不仅提高钯微粒的催化活性，还可延长活化溶液使用寿命。

3.15.13 胶体钯活化非金属时的工艺条件是什么?

用胶体钯活化非金属时，溶液温度为18～30℃。温度过低，活化效果不好；温度过高，会缩短溶液的使用寿命。活化时间一般为3～10min。活化后的工件经水洗后需浸入表3-72的配方溶液中解胶。

表3-72 解胶溶液配方

组分及工艺条件	盐酸	温度	水	时间
数据	100mL	40～45℃	900mL	0.5～1min

解胶的作用是将钯粒周围的二价锡离子脱去，露出具有催化活性的金属钯微粒。

3.15.14 胶体钯活化液的活性和稳定性受哪些因素影响?

胶体钯活化液的活性和稳定性取决于Ⅰ液（见3.15.12题，下面所提Ⅱ液也见3.15.12题）中Sn^{2+}与Pd^{2+}浓度比值，以及溶液的配制方法。Sn^{2+}和Pd^{2+}浓度比为2∶1时，所得到的活化液活化性能最好。这是由于不同的Sn^{2+}与Pd^{2+}浓度比所产生的形态不同。在30℃条件下反应12min，大约有90%以上的络合物中钯离子被还原成金属钯，它们极其细小的金属颗粒分散在溶液中，如果此时加入过量的Sn^{2+}和Cl^-，则这些细小的钯核表面上很快吸附大量的Sn^{2+}和Cl^-，形成带负电性的胶体化合物。这些胶体化合物悬浮在水溶液中不会聚沉。

胶体钯的活化性和稳定性除了与Ⅰ液中的Sn^{2+}与Pd^{2+}浓度比有关以外，还和配制过程非常有关。如果在30℃条件下反应时间太短就加入Ⅱ液，由于Ⅱ液中存在大量的Sn^{2+}和Cl^-，就会反应形成另一种新的非常稳定的络合物。此络合物为草绿色，它非常稳定，不能还原出金属钯，所以过早加入Ⅱ液，则所配制的活化液没有活性。但是Ⅰ液

中 Sn^{2+} 和 Pd^{2+} 的混合时间也不能过长，否则形成的钯核聚集过大，这样的胶体钯虽然活化性能好，但溶液的稳定性太差，胶体颗粒太大易于沉淀。

3.15.15　盐基胶体钯活化法的内容是什么?

在胶体钯活化液中盐酸含量很高，有的配方每升溶液中含盐酸高达600mL，产生的强烈酸雾对健康和设备产生有害的影响。为解决这一缺点，人们对胶体钯进行了一些改进，如在其中加入尿素来抑制酸雾的产生。特别值得提出的是，在其中加入含氯离子的盐来代替大部分盐酸的盐基胶体钯催化液。操作时完全没有酸雾产生，但同样具有较好的催化活性、稳定性和结合力。而且，配制时不一定要像酸基胶体钯那样按照严格的步骤进行。例如，按下述方法配制的盐基胶体钯溶液可以应用于 ABS 塑料表面的催化处理。

把0.3g 氯化钯溶于10mL 浓盐酸和10mL 蒸馏水的混合溶液中，在其中加入12g 氯化亚锡。另称取160g 氯化钠溶于1L 蒸馏水中，将两液在不断搅拌下混合，并在45～60℃保温2～4h，即得盐基胶体钯溶液。另一种配制方法是：将0.5g 氯化钯加入50mL 浓盐酸和50mL 水中，搅拌直至完全溶解，在其中加入1.5g 氯化亚锡，搅拌溶解。另称取75g 氯化钠溶于350mL 水中，在其中加入3.5g 锡酸钠和25g 氯化亚锡，搅拌均匀后与前溶液混合，也在45～60℃保温2～4h。这两种配制方法得到的活化液效果相同。

3.15.16　如何保持胶体钯的活化液稳定性?

活化液中加入尿素，它和溶液中 Sn^{2+} 和 Cl^- 反应生成稳定的络合物 $[CO(NH_2)_2]SnCl_3^-$，由于形成了锡的络合物，改变了 Sn^{2+} 的氧化还原电位，空气中的氧不易使 Sn^{2+} 变成 Sn^{4+}，同时防止了盐酸的挥发，使溶液的 pH 值稳定，因此加入尿素对胶体钯的活化液稳定性起到重要的作用。为了使盐基胶体钯保持长久的活化性能，以及不聚沉，应注意以下维护要点，一般可连续使用一年以上。

1）控制活化液的密度为 $1.12g/cm^3$，密度不足时补加 NaCl。

2）Sn^{2+} 含量，每周分析一次 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 含量，维持在3.2g/L，不足时补加固体 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$。但补加不能太多，否则溶液活化性能变差。

3）每周测量 pH 值一次，维持在 pH 值为0.3～0.7，pH 值不足时，补加盐酸和尿素，每补1mL 盐酸，同时补加5g 尿素。

4）Pd 含量分析：如不够应及时补加浓缩胶体钯活化液。

5）浓缩液配方如表3-73所示。

表3-73　浓缩液配方

组分	$PdCl_2$	HCl(37%)	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	NaCl	$Na_2SnO_3 \cdot 7H_2O$	尿素
含量	1g/L	40mL/L	12.8g/L	250g/L	2g/L	50g/L

3.15.17　离子钯活化法的内容是什么?

近年来，德国和日本在胶体钯的基础上推出了一种比胶体钯更稳定，与铜层附着力更好的离子型活化液，被称为第三代活化液。由于溶液中不含亚锡离子，因此可以长期使用而不沉降分离。同时克服了胶体钯活化过程中基体表面吸附一层亚锡离子和锡离子

影响化学镀铜层均匀性和附着力的缺点。

离子钯催化溶液本质上是一种钯的络合物的水溶液。氯化钯不易溶于水，却可以被过量的氯离子所络合形成水溶性的 $[PdCl_4]^{2-}$ 络离子。在上述溶液中加入某种既能络合钯又对基体有较强吸附力的化合物（如胺），所生成的离子钯溶液就能对非金属基体的化学镀产生催化作用，且较胶体钯稳定，与铜层结合力好，污染小。适合于配制离子钯溶液的络合物很多。

3.15.18 塑料基体化学镀镍的内容是什么？

由于ABS塑料不耐高温，因而不应采用高温的化学镀镍液进行化学镀，一般采用以次磷酸钠为还原剂的中温和低温化学镀镍液。以硼氢化肼（$N_2H_4BH_3$）为还原剂的中性化学镀镍液，工作温度为30～35℃。塑料基体化学镀镍工艺如表3-74所示。

表3-74 塑料基体化学镀镍工艺

镀液组分及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$N_2H_4 \cdot BH_3$	CH_3COONa
数据	75g/L	1～1.5g/L	20g/L

镀液组分及工艺条件	$Na_2S_2O_3$	pH	温度	载荷量
数据	0.1×10^{-3}mol/L	7.5	30～35℃	1～2dm²/L

3.15.19 如何用化学镀的方法制备封闭蜂窝材料？

一种含高温塑料聚苯乙烯的封闭蜂窝材料的新制造方法如下：

通过化学镀的方法在高分子粉末上镀覆一层镍磷合金，并进行高温烧结，得到了含高分子聚合物的金属封闭蜂窝材料。SEM和EDS（能量色散谱）分析表明经热处理后聚合物仍处于封闭空间里。这种材料具有低的弹性模量和高的能量吸收性能、高的衰减系数。

封闭蜂窝材料制造过程示意图如图3-108所示。

1）在10μm聚苯乙烯上化学镀0.46μm厚的镍。

2）将聚苯乙烯粉末放置在8mm或16mm的小球内，进行90℃衡压200MPa压缩。

3）进行真空800℃高温烧结1h。

封闭蜂窝材料的抗压应力与压应变的关系图如图3-109所示，应力与应变关系具有良好的线性关系。这对应了高能吸收性能，表明这种材料具有高能吸收特性可以用于冲击能量的吸收。

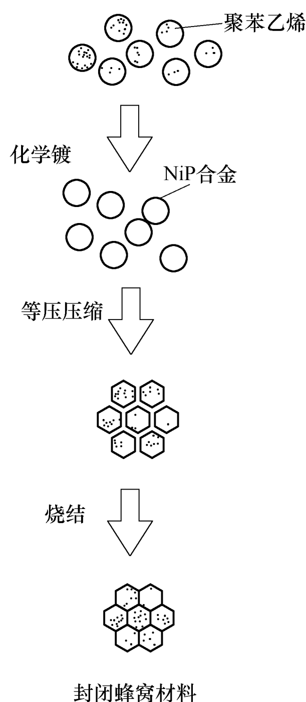


图3-108 封闭蜂窝材料制造过程示意图

3.15.20 在陶瓷上进行化学镀镍的作用是什么？

陶瓷具有高硬度、高耐蚀性、高介电性等诸多优点，因而作为功能材料用途越来越广泛，特别是

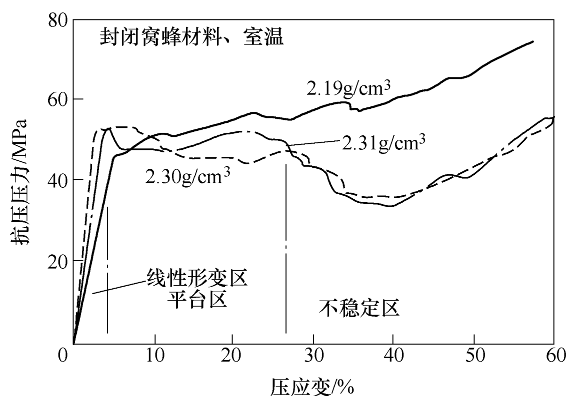


图 3-109　封闭蜂窝材料抗压应力与压应变的关系图

纳米陶瓷的出现引起人们高度重视。然而陶瓷不具有导电性、韧性、焊接性等性能，所以使用陶瓷时往往要进行表面部分或全部的金属化处理。由于素烧陶瓷存在大量的孔隙，较为古老的方法是先用树脂将陶瓷表面进行封闭，以防处理液的进入，接着再进行一系列的粗化、敏化、活化处理以获得具有催化活性的可镀表面。由于素烧陶瓷板为制备几层乃至几十层的复合印制电路板的最佳材料，为此人们开发出一种丝网印刷技术，在陶瓷板上直接印刷上含有催化金属微粉的涂料。印刷所用的溶液组分含有 Pd 或 Ag 的氧化物 0. 15g、乙基纤维素 6g、乙醇 60mL、乙基溶纤剂 40mL，以及适量的添加剂。而后将其在 400℃烧结 30 ~ 40min，使有机组分生成二氧化碳而挥发，则复杂的电路图的线条上均匀残留具有催化活性的金属钯微粒，在化学镀镍中起到诱发的效果。

3. 15. 21　陶瓷材料上化学镀镍前的准备工艺有哪些？

陶瓷材料在化学镀镍前的准备工艺流程如图 3-110 所示：

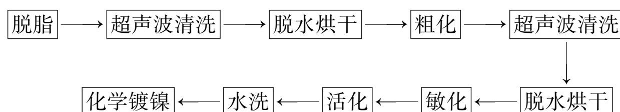


图 3-110　陶瓷材料化学镀镍前准备的工艺流程

一般采用的清洗液为有机溶剂或弱碱性脱脂液，超声波清洗是为了彻底清除含在陶瓷微孔中的脱脂液。脱水烘干是为了将陶瓷含浸的水彻底脱掉，一般采用 200 ~ 400℃的温度进行烘干。

粗化目前广泛采用的有两种方法：一种是化学粗化；另一种是薄膜改性粗化。化学粗化法所用的溶液有两种：一种是氟化物粗化液，所采用的溶液是 10% ~ 20% （质量分数）的氢氟酸或者是 20% ~ 40% （质量分数）的氟化氢铵的水溶液，也可以采用硝酸和氢氟酸的混合溶液，采用氟化物处理液的目的是溶解陶瓷中的二氧化硅，造成表面的凸凹不平；另一种是强碱性的氢氧化钠或氢氧化钾粗化液，强碱性粗化液是由 400 ~

900g/L 氢氧化钠或氢氧化钾溶液组成的。

薄膜改性粗化法的具体方法是将耐热的特殊玻璃涂覆在陶瓷表面进行烧结，玻璃膜层的厚度为几微米，使熔融的液态玻璃渗入到陶瓷的微孔中，然后再采用氟化物以及强碱性溶液对其表面进行粗化。薄膜改性粗化示意图如图 3-111 所示，粗化时间对镀层结合力的影响如图 3-112 所示。采用氢氧化钠粗化，粗化时间对镀层结合力的影响如图 3-113所示。

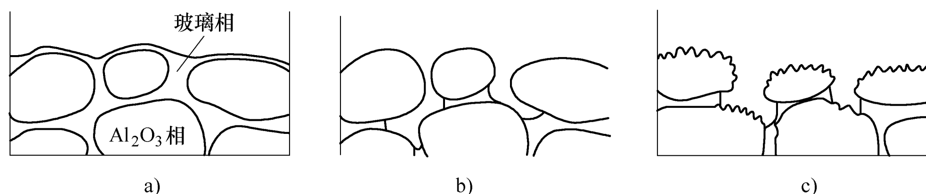


图 3-111　玻璃薄膜改性粗化示意图

a）玻璃涂覆在陶瓷表面烧结　b）液态玻璃渗入陶瓷中　c）表面粗化

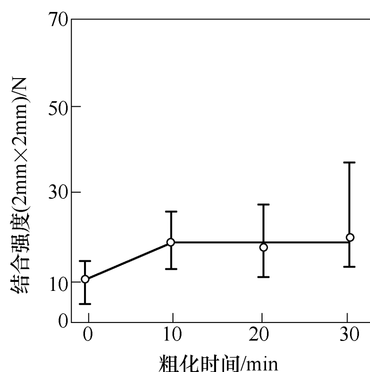


图 3-112　薄膜改性的粗化时间对镀层结合力的影响

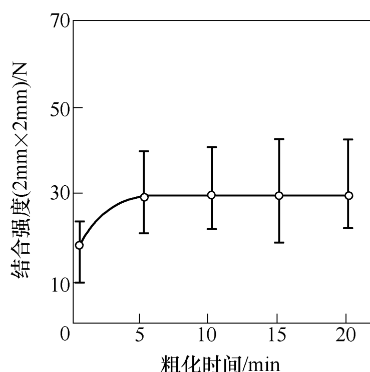


图 3-113　氢氧化钠的粗化时间对镀层结合力的影响

粗化之后要进行超声波清洗与干燥，而后要进行 500 ~ 750℃ 的热处理。用 800g/L的 NaOH 进行不同时间的粗化后，再进行 300℃ 的热处理。薄膜改性的热处理时间对镀层结合力的影响如图 3-114 所示，热处理温度对镀层结合力的影响如图 3-115 所示。

陶瓷的敏化与活化一般有三种方法：第一种方法是常规的采用氯化亚锡溶液作为敏化液，氯化钯作为活化液；第二种方法是敏化活化一步法，即采用胶体钯溶液作为敏化活化处理液，采用硫酸水溶液作为解胶液；第三种方法是直接采用含有二价钯离子以及有机物的混合液进行处理，而后进行水洗，再在还原性溶液中浸渍使二价钯离子还原成金属钯。

在陶瓷完成以上一系列的表面准备之后，就可以进入镀槽进行化学镀镍。

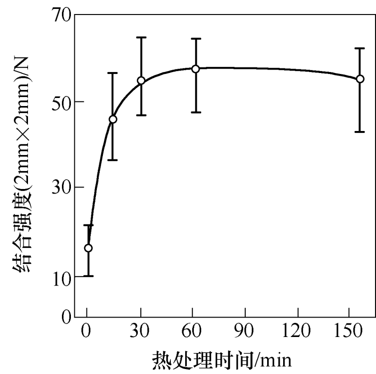


图 3-114　薄膜改性的热处理时间对镀层结合力的影响

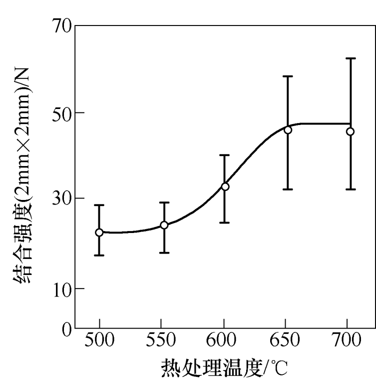


图 3-115　薄膜改性的热处理温度对镀层结合力的影响

3.15.22　陶瓷化学镀镍的应用有哪些?

陶瓷化学镀镍层有着广泛的用途，特别在电子行业中，如印制电路板、微型电容器、薄膜电阻、集成电路等方面。这里介绍在薄膜电阻上的应用。事实上为了提高电阻的温度系数，所镀的镀层是三元化学镀镍磷合金镀层，如镍钴磷、镍铁磷、镍铬磷、镍钼磷、镍钨磷等。采用的陶瓷材料含三氧化二铝 92%～98%（质量分数）。由于这种电阻的体积非常小，所有的镀前处理及化学镀镍都是在滚筒中进行的。薄膜电阻的制作工艺流程是在陶瓷表面均匀镀上了这种多元合金镀层之后，采用激光束对镀层进行螺旋刻纹处理，再接上两端的导线，就做成了薄膜电阻，如图 3-116 所示。

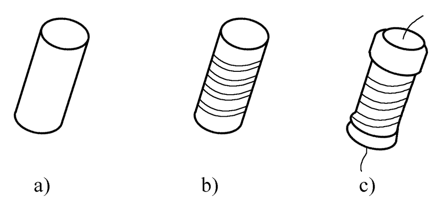


图 3-116　薄膜电阻的制作
a）原始材料　b）激光刻蚀后　c）成品

3.15.23　硅上化学镀镍工艺有哪些?

硅上化学镀镍工艺如表 3-75 所示。

表 3-75　硅上化学镀镍工艺

镀　　液		镀液 A	镀液 B
组分浓度/(mol/L)	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10	0.10
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.15	
	$(NH_4)_2SO_4$	0.50	0.50
	乙酸钠	0.20	
	乙醇		0.01
工艺条件	pH(用氨水调)	9.0	9.0
	温度/℃	80	80

注：镀液 B 为用于比较的电镀液。

3.15.24　硅上化学镀镍的机理是什么?

在化学气相沉积了 SiO_2 膜的 Si 上，化学镀镍的机理如图 3-117 所示。在化学镀过程中，镍优先在 Si 表面上沉积而不在 SiO_2 上沉积，在 Ni 沉积的同时伴随着 Si 的氧化生成 SiO_2。

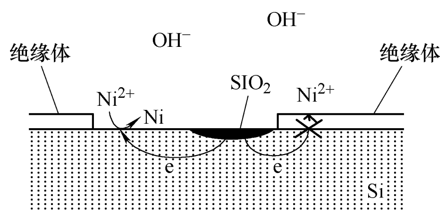


图 3-117　化学镀镍的机理

在两步法中，先在镀液 B（见表 3-75）中浸泡 5min 成核，后在镀液 A（见表 3-75）中生长，如图 3-118 所示。

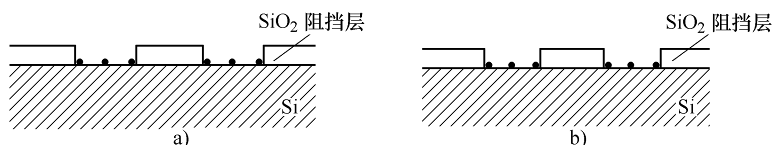


图 3-118　两步组成过程示意生成图

a）核的生成　b）颗粒长大

3.15.25　粉体上化学镀镍的作用是什么?

粉体上的金属镀层能够给粉体新的功能，如抑制粉体的分解，提高粉体的耐蚀性，给粉体导电性，给粉体美丽的外观等。在电池行业常常要对电极材料的粉体进行化学镀，以对其进行包覆，例如，在镍氢电池中，一般采用粒度为 200 目左右的镧镍合金作为储氢材料，在反复的充放电过程中，在氢的溶解与放出过程中，微粉的体积要发生膨胀和收缩，这种过程容易导致粉体的崩溃，采用化学镀的方法对粉体进行包覆后有效地抑制了粉体的崩溃。当粉体表面镀有 1～2μm 金属铜的时候，电极的寿命可达 5000 次充放电。又例如，对金属进行增强及改性时，也常常采用将陶瓷粉末进行化学镀镍后使其分散在金属中，这种陶瓷粉体上的化学镀镍层可以提高陶瓷与金属之间的结合力。这种金属化了的陶瓷粉末在粉末冶金的压铸件上有很好的应用。随着科学技术的发展，粉体上的化学镀越来越广泛。

3.15.26　粉体上化学镀镍的方法有哪些?

那些具有催化性的粉体可直接进行化学镀镍，具有导电性的粉体可以采用流动床的方法进行电镀镍，不具备催化活性及导电性的粉体必须通过赋予催化活性及化学镀起始层后才能进行电镀。通常采用的办法与塑料上的化学镀过程相似。目前常使用的方法是利用表面活性剂使胶体钯吸附在粉体表面上，然后在还原性的溶液中将钯离子还原成金属钯，这样粉体表面就具有了化学镀镍需要的催化活性。

粉体具有巨大的比表面积，所以粉体化学镀镍溶液的装载量需要特别大，这是粉体化学镀的最大难点。1g 粒径为 5～10μm 的聚丙烯树脂的粉体的比表面积有时能达到 $16m^2$，在化学镀的初期反应十分剧烈，因此所用的溶液必须非常稳定。而采用间断调整补充镀

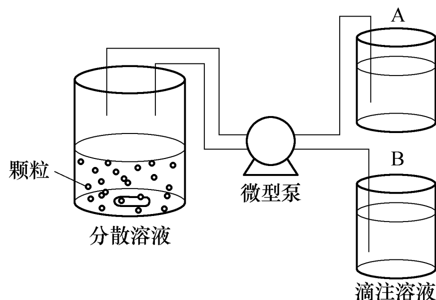


图 3-119　滴注式连续补加与调整装置

A—分散微粒所采用的原溶液　B—滴注溶液

液时，又容易造成镀层的层状结构或导致镀液的过载分解。在连续搅拌的条件下的滴注式连续补加与调整镀液的方法，可获得很好的化学镀镍层，其装置如图3-119所示。分散微粒所采用的溶液和补加溶液组成及工艺条件如表3-76所示。

表3-76　化学镀镍溶液配方及工艺条件

镀液配方及操作条件	滴注A液		滴注B液		分散溶液
	硫酸镍	络合剂	次磷酸钠	氢氧化钠	次磷酸钠
数据	0.85mol/L	0.85mol/L	2.0mol/L	1.0～2.0mol/L	0.2mol/L
镀液配方及操作条件	pH值	温度	滴注速度	沉积时间	体积
数据	4～6	25～70℃	3mL/min	0.5～1h	100～280mL

3.15.27　粉体镀镍的应用有哪些？

目前一些细小的电子元件的接口的连接已经不允许采用焊接操作，这是因为焊点要非常小，电子元件也不允许局部的过热。因而人们考虑采用超细的粉末导体来进行连接。这些导电粉末还可以用来制作感应压电材料与压力传感器。为了减轻密度，也为了粒子具有一定的弹性，有人对聚乙烯树脂粉末进行化学镀镍处理。所采用的聚乙烯树脂的平均粒径为7.2μm，密度为1.02g/cm^3，所采用的镀前预处理工序为粗化、敏化、活化。由于粒子团聚性质在化学镀镍液中，所以必须采用适当的表面活性剂使粒子在镀液中分散。采用阳离子表面活性剂可以使粒子得到很好的分散。

作为磁头的材料需要能在高频保持高磁通量。为了获得能满足这种要求的具有软磁性的物质，有人对铝硅铁粉进行了化学镀镍处理。采用的粉末为Fe-9.6Si-5.4Al，其粒径小于298μm。共沉积时间与共沉积量的关系如图3-120所示。这种材料在高频下的磁性特性如表3-77所示。

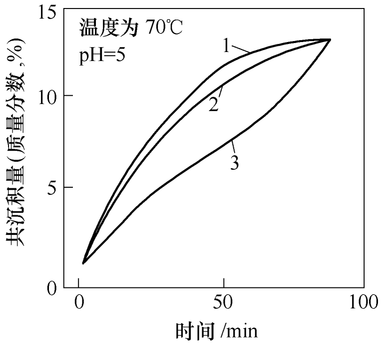


图3-120　共沉积时间与共沉积量的关系

1—＜30μm　2—53～75μm　3—150～300μm

3.15.28　如何制备导电及导磁性的无机化合物粉体？

为了制备导电及导磁性的无机化合物粉体，有人采用乙酰基乙酸作为络合剂在碳酸钙纤维上进行了化学镀镍处理，所采用的碳酸钙纤维的直径为1.0μm左右，长度为15～20μm，这种碳酸钙的比表面积为7.8m^2/g，在化学镀过程中发现，采用不同浓度的镍的络合物，碳酸钙纤维上镀层的形貌不同。

在SiC粉末上化学镀镍的配方和工艺如表3-78所示。

表3-77　高频下的磁性特性

频率/kHz	0.2	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	10	20	30	50	100
实际相对磁导率(μ_r)	128874	86393	50118	26061	14176	9832	5728	2949	1489	1031	641	358

表3-78　在SiC粉末上化学镀镍的配方和工艺

镀液配方及工艺	硫酸镍	醋酸钠	醋酸铵	次磷酸钠	硝酸铅	温度	pH	时间	SiC粉末
数据	30g/L	10g/L	10g/L	20g/L	2.5mg/L	80℃	4.5	5min	10g/L

3.15.29　金刚石粉末上如何进行化学镀镍？

金刚石是自然界存在的最硬的物质，在现代高科技领域内有着广泛的应用。它与石墨同是碳的同素异构体，在室温常压下呈亚稳态，因而耐热性差，加热时易石墨化和氧化。人造金刚石粉末表面存在裂纹等缺陷，强度不高，作为磨料在制作磨具时，与基体结合剂之间润湿性较差，影响其结合强度，在工作时易脱落。因此，国外在金刚石使用前，大都在其表面进行金属化。金刚石进行化学镀镍包覆后，砂轮的切削性能会提高 3～5 倍。

化学镀工艺过程如下：

粗化→酸化→活化→还原→化学镀镍

为了防止金刚石粉末的沉降采用超声波搅拌镀液。随着化学镀镍的时间增加，镀层厚度的增加，金刚石的抗氧化能力随之增强，如图 3-121 所示。此外，化学镀镍层以填隙、补平等方式消除或减少了金刚石表面的裂纹、缺口等缺陷，减少了加热到高温时产生的热应力集中，因此减少和削弱了金刚石的热损伤。同时由于镍磷非晶态合金本身具有高硬度和高强度，使金刚石强度增加，强度最大可增加 47% 左右，如图 3-122 所示。

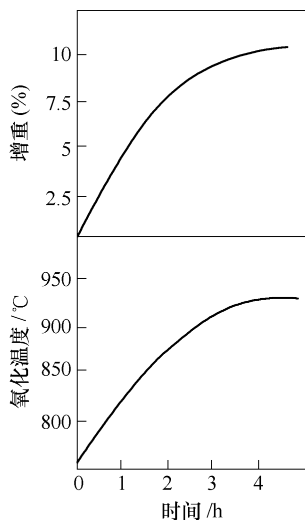


图 3-121　化学镀时间与金刚石增重及其氧化温度的关系

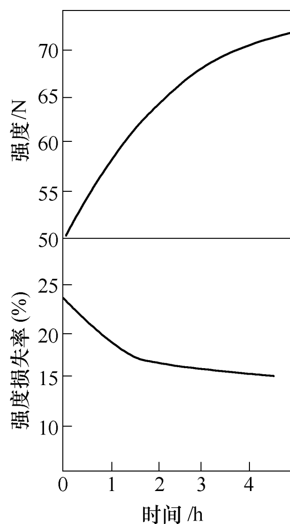


图 3-122　化学镀时间与金刚石强度及其强度损失率的关系

3.15.30　如何合成超细 TiO_2-NiP 颗粒？

TiO_2 准备：将无水 $TiCl_3$ 溶解到蒸馏水中，体积比为 1∶10，得到透明悬浮的胶体，将悬浮液在高压 140℃加热 8h，室温冷却，在 $PdCl_2$ 的催化下用 pH 值为 2.5 的 NaH_2PO_2 还原 10min 生成沉淀物。将溶液倒入 25g/L$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 溶液中进行机械搅拌 30min 生成悬浮液，然后将悬浮液直接引入化学镀溶液中。镀液组成：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$（30g/L）、$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$（25g/L）、乳酸（20g/L）、$C_3H_6O_2$（4g/L）、NaAc（20g/L）、十二烷基硫酸钠（2g/L）、稳定剂（3mg/L）。用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节 pH 值到 4.6。混合后缓

慢加热，加热到 85℃后白色悬浮液变成黑色，将黑色悬浮液在 85℃加热 10min 得到黑色沉淀物后，快速冷却到室温。将沉淀物过滤，经丙醇反复清洗 5 次，于 100℃真空炉中烘干 2h 得到超细 TiO_2-NiP 颗粒。

3.15.31 聚丙烯纤维上如何进行化学镀镍?

聚丙烯纤维无纺布是一种多孔基体，表观面积为 $20dm^2$ 的基体其真实面积远大于 $20dm^2$，在纤维表面吸附 Pd 原子，以 Pd 原子为催化反应的活性中心，在纤维表面形成连续导电层。由于纤维的巨大比表面积，吸附 Pd 原子后形成足够大量的反应活性中心，使化学镀镍反应可在 2～3min 迅速完成。与常规化学镀相比较，采用超载化学镀有施镀面积大、时间短、无自分解现象、废弃液中残留 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 浓度低等优点；而且对于只要求在表面得到导电层的非金属化学镀，采用超载化学镀的方法所得镀层可以满足要求；超载化学镀可以在单位体积的镀液中施镀最大限度量的面积；超载化学镀可使镀液中 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 消耗迅速至极低浓度。镀后镀液可直接废弃或通过维护重复使用。在孔隙率为 80% 聚丙烯纤维无纺布上化学镀镍液的配方及工艺条件如表 3-79 所示。不同时间、不同温度的活化处理对镀后的表面状况及电阻的影响分别如表 3-80、表 3-81 所示。

表 3-79 在孔隙率为 80%聚丙烯纤维无纺布上化学镀镍液的配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	乳酸(80%)	丙酸	稳定剂	pH	温度
数据	0.095mol/L	0.283mol/L	34mL/L	3mL/L	1mL/L	4.6～4.8	84～89℃

表 3-80 不同时间的活化处理对镀后表面状况及电阻的影响（45℃）

活化时间/min	镀液状况	镀液 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 含量/(g/L)	表面状况及电阻/Ω
10	2.5min 反应完,澄清	6.4	均匀镀层,60～100
20	2min 反应完,澄清	5.4	均匀镀层,30～100
30	2min 反应完,澄清	4.8	均匀镀层,10～100

表 3-81 不同温度的活化处理对镀后表面状况及电阻的影响（30min）

活化温度/℃	镀液状况	渡液 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 含量/(g/L)	表面状况及电阻/Ω
20	2min 反应完,澄清	4.9	均匀镀层,60～100
30	2min 反应完,澄清	5.2	均匀镀层,30～100
40	2min 反应完,澄清	5.1	均匀镀层,10～100

3.15.32 光纤维上如何进行化学镀镍?

光纤维上化学镀镍目的是改变目前光纤维在连接时必须用粘结剂的现状，因为这种连接方法在苛刻的条件下使用时其气密性、粘接强度、耐久性、耐热性往往不能满足要求。将直径 125μm 的光纤维导线端部的塑料皮剥下，露出 30mm 的纤维，采用类似 ABS 塑料电镀的前处理的方法进行处理后进行化学镀镍。镀液的稳定性不同，所镀的镍层形貌也不同。通过强度测试，良好镍镀层的结合强度可以提高到 6.37N。

3.15.33 碳纤维上如何进行化学镀镍?

碳纤维上化学镀镍是最好的电磁干扰（EMI）屏蔽填充物。

镀液组成为：氯化镍 30g/L，次磷酸钠 10g/L，乙酸钠 65g/L，氯化铵 50g/L。

化学镀过程：$SnCl_2$/HCl 敏化→$PdCl_2$/HCl 活化→清洗→化学镀。

经对比镀前镀后的结果，可得到如下结论：

1）负载量在 6g/L 以下为好，当大于 6g/L 时镀层连续性不好，在与 ABS 混合 220℃成型后，其屏蔽性能不好。当负载量为 2g/L 时其屏蔽性能最好。

2）pH 值影响。在 pH 值为 8 时所得到的表面较平滑，pH 值为 9、10 时表面差别不大，均有结瘤状。且当 pH 值为 10 时，镀液稳定性很差。在 pH 值为 9、负载为 2g/L 时屏蔽性能最好，pH 值为 8、负载为 2g/L 时屏蔽性能次之。

3）在化学镀过程中，较低的温度能提高其屏蔽性能。在 70℃时最好，但是其沉积速率较低。

3.15.34 石墨纤维上如何进行化学镀镍？

可以在石墨纤维表面上进行均匀连续的化学镀镍，镀层沉积速率主要通过 HCHO、NaOH、酒石酸钾钠的浓度来控制。拉伸强度测试结果表明有镀层的仅比无镀层的低一点。同时发现通过压力渗透途径可以成功地将化学镀镍的石墨纤维与铝基体结合在一起，且有均匀分布镀层的纤维和铝基体界面之间无明显的反应，阻止了 Al_4C_3 的生成。

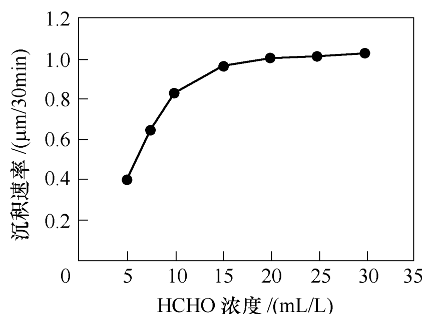


图 3-123 HCHO 浓度对沉积速率的影响

该镀液组成为：10g $NiSO_4$，10g NaOH，10mL36%（质量分数）HCHO，50g 酒石酸钾钠，与水成 1∶1（体积比）比例混合。在这里酒石酸钾钠起到稳定剂作用。化学镀过程中需要搅拌以去除气泡，得到均一的镀层。HCHO、NaOH、酒石酸钾钠的浓度对化学沉积速率的影响如图 3-123～图 3-125 所示。

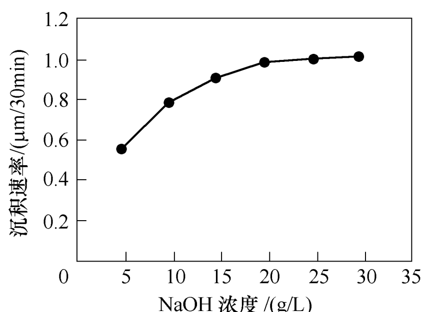


图 3-124 NaOH 浓度对沉积速率的影响

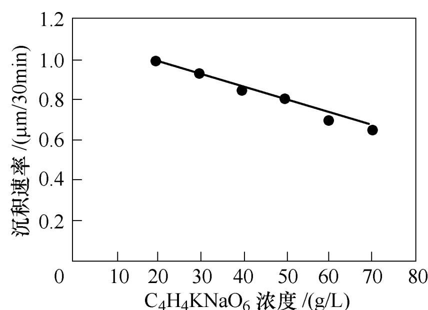


图 3-125 酒石酸钾钠浓度对沉积速率的影响

3.16 化学镀镍液的配制

3.16.1 以次磷酸盐作为还原剂的一步法酸性镀液如何配制？

一步法酸性镀液采用的配制原则是按配方直接配制化学镀镍液，具体操作步骤

如下：

1）准确称取计算量的镍盐（如硫酸镍）、还原剂（如次磷酸钠）、络合剂（如柠檬酸钠）、缓冲剂（如硼酸钠）、促进剂（如天冬氨酸）、稳定剂（如硝酸铅），分别用少量蒸馏水或去离子水溶解。

2）将已完全溶解的镍盐溶液，在不断搅拌下倒入含络合物的溶液中。

3）将完全溶解的还原剂溶液，在剧烈的搅拌下，倒入按2）已配制好的溶液中。

4）分别将稳定剂溶液、缓冲剂溶液、促进剂溶液，在充分搅拌作用下，倒入3）溶液中。

5）用蒸馏水或去离子水稀释至计算体积。

6）用硫酸或氨水或氢氧化钠稀液调整pH值。

7）仔细过滤溶液。

8）取样化验，合格后加温生产。

3.16.2　以次磷酸盐作为还原剂的一步法酸性镀液配制时需要注意哪些问题？

在镀液的配制过程中应注意的事项如下：

1）严格按照工序进行溶液的配制，先后顺序千万不可颠倒，否则无法得到性能合格的镀液。例如：将作为pH值调整剂的氢氧化钠溶液加入到不含络合剂、仅含有还原剂的镍盐溶液中，不仅要生成镍的氢氧化物，而且会还原出镍的颗粒状沉淀。

2）在配制过程中一定要进行搅拌，即使已预先将各部分药品完全溶解，进行混合时，若不进行充分搅拌也会生成镍的化合物。

3）在进行pH值调整时，除了应在剧烈搅拌下进行外，药品的加入还应缓慢少量地进行，不可加入太快，否则会使局部pH值过高，容易产生氢氧化镍的沉淀。

4）在化验过程中，如化验后某种成分不合格，应严格按配制程序加入，不可直接加入。

为控制化学镀镍溶液成本，保证化学镀镍溶液的性能，硫酸镍建议选用工业一级品，使用前可对硫酸镍进行净化处理以保证化学镀镍溶液的性能；次磷酸钠可选用国内生产出的满足化学镀需要的产品，使用前不必进行特别的净化处理；柠檬酸、乳酸、丙酸、苹果酸、乙酸等有机酸作为pH稳定剂或络合剂的时候，可选用食品级原料，使用前进行适当的净化方法处理。

典型的硫酸镍净化处理工艺如下：首先将硫酸镍溶解于水中制成饱和溶液，再采用煮沸的方法除去其中的钙、镁离子；而后加入双氧水及活性炭除去有机物；再将上部清液抽出，在搅拌的状态下进行小电流电解（$0.2A/dm^2$），以除去重金属离子；再进行大电流（$10A/dm^2$）电解，以除去碱金属离子，最后将溶液过滤后加入络合剂溶液中，以备配制镀液时使用。

3.16.3　以次磷酸钠作为还原剂的镀液配制原则是什么？

现在公开的配方大多给出工作镀液中各物质的浓度。但是由于化学镀液体系是一亚稳态体系，还原剂次磷酸钠与氧化剂镍离子在高浓度情况下很难共存于同一体系中，所以几乎所有的商品镀液都是将两者分开配制，这样有利于保存和运输。

商品化镀液大多分为A液、B液、C液三部分，其中A与B为开缸液，C为补加液。A、C均为16倍稠的浓缩液，B为5倍稠的浓缩液。

3.16.4 以次磷酸钠作为还原剂的实际镀液如何配制？

浓缩液在配制时，所用的药品必须经过净化处理。依据表3-82的配方，配制1L浓缩液A、B、C为例，具体过程如下：

表3-82 镀液组分及其在浓缩液的划分

组分	工作镀液浓度/(g/L)	工作镀液浓度/(mol/L)	A(16倍浓缩)/(g/L)	B(5倍浓缩)/(g/L)	C(16倍浓缩)/(g/L)	D急救液
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	20	0.076	320			硫酸10%
次磷酸钠	23	0.217		115	368	
丁二酸	8	0.068		40		
醋酸钠	15	0.110	48			
柠檬酸	8	0.038		40		
乳酸钠	16	0.141	96	60		
糖精	3×10^{-3}			0.015		
硫脲	5×10^{-4}			0.0025	0.008	
碘酸钾	1×10^{-3}			0.005	0.008	
聚乙二醇	2×10^{-3}		0.032			
pH值	4.5~5.3					
温度/℃	90±5					

1）浓缩液A的配制：首先用200mL的水将320g的$NiSO_4 \cdot 6H_2O$溶解；而后用200mL水溶解48g的醋酸钠，再向里加入96mL的乳酸钠，加入32mg预先用水涨溶后的聚乙二醇；全部溶解后，充分搅拌状态下加入到已经溶解的$NiSO_4 \cdot 6H_2O$中，稀释到1L。

2）浓缩液B的配制：将115g的次磷酸钠溶解在200mL水中；而后将络合剂40g的柠檬酸，60g的醋酸钠，40g的丁二酸，15mg的糖精，2.5mg的硫脲和5mg的碘酸钾溶解后，在搅拌的状态下，将其加入到次磷酸钠溶液中；充分混合后，稀释到1L。

3）浓缩液C的配制：将368g的次磷酸钠溶解在200mL水中，在其中加入8mg的硫脲和8mg的碘酸钾充分搅拌至溶解，加入蒸馏水调整至1L。在次磷酸钠的溶解过程中不可以加强热和高的pH值条件下操作，这样会引起次磷酸钠的分解。

在使用前定量取出A液60mL和B液200mL，在搅拌的状态下混合，再将其稀释到指定1L，用20%（质量分数）的氢氧化钠调至所定的pH值（酸性镀液体系为5.20），就得到1L的标准溶液。

3.16.5 镀液镍补加原则是什么？

补加时，利用A和C液进行补加，同时用20%（质量分数）的氨水调整pH值。在镀液工作的过程中，主要消耗的是次磷酸钠和镍离子（每消耗1mol的镍离子，就消耗3.3mo1的次磷酸钠），并且NaAc在溶液中形成HAc容易挥发从而产生消耗，因而必须在补加液A和C中进行补加。而络合剂和稳定剂的消耗只是镀液的带出消耗，应进行少量补加。同时，由于乳酸既有缓冲作用又有加速作用，这样将有助于提高镀速。与

此同时化学镀反应又是一个大量析氢的反应，这样 pH 值会显著下降，仅依靠缓冲体系是不够的，因此还需要用 20% （质量分数） 的氨水调整 pH 值。

3.16.6 对镀液补加有哪些方式？

目前，镀液的补加有以下三种方式：

（1） 全自动补加　通过分析测试系统测试出体系中的 Ni^{2+}、次磷酸根、亚磷酸根及 pH 值的量，再通过自动化装置对体系进行补加，以达到标准液中各组成的量。

（2） 半定量补加　在线测定镀液中镍离子的浓度，依据其消耗量进行补充，由于在一般条件下每消耗 1mol 镍离子，相应消耗 3.3mol 的次磷酸根离子，所以可以间接地通过镍离子的消耗量来补加次磷酸钠。

（3） 经验补加　根据在一定间隔时间内（通常为 30min） 镍的沉积量，即镍的沉积速率，在下一间隔时间的初期补加反应所消耗的镍量及其次磷酸钠的量，同时适量地补加络合剂、稳定剂、表面活性剂等。由于化学镀镍镀速是逐渐衰减的，可以预先建立经验曲线，依据经验曲线的衰减情况进行补加。

一般在操作过程中对镀液的补加是利用 A 和 C 浓缩液进行补加的。当补加 Ni^{2+} 的量与标准液中的 Ni^{2+} 的量持平时，记为一个周期。这里 A 和 C 均为 16 倍浓缩液，通常一周期分为 12 次进行补加的，0.5h 补加一次，每次补加 5mL，这样 6h 补加为标准液的一倍，记作一周期。考虑到镀速是逐渐衰减的，以后的补加逐渐减少。

3.16.7 化学镀镍液急救液的配制与用途是什么？

急救液 D 的配制与用途：D 液采用的是 10% （体积分数） 的硫酸水溶液，其目的是万一镀液出现分解的前兆时进行镀液的抢救。任何的局部过热、pH 值过高以及杂质的引入都会导致镀液的分解，而且几吨甚至几十吨的镀液在工作温度下瞬间便能分解完毕，所造成的损失不仅使镀液报废，由分解所造成的镍渣还会沉积在镀槽内壁和工件表面上，造成严重的损失。在这时降低温度来防止分解已经来不及，加入稳定剂虽然能稳定镀液，但往往使镀液失去活性不能再工作。因而以上两种方法均非上策，而加入适当量的酸使镀液的 pH 值在 3.8 以下，可以迅速地稳定镀液，在排除分解因素后调高 pH 值，溶液就能继续工作。

3.16.8 用次磷酸盐作为还原剂的碱性镀液如何配制？

用次磷酸盐作为还原剂的碱性镀液的配制程序如下：

1） 准确称取计量的镍盐（硫酸镍）、还原剂（次磷酸钠）、络合剂（柠檬酸钠）、稳定剂（硼酸）、调节剂，分别用蒸馏水溶解。

2） 将已完全溶解的镍盐在不断搅拌下，加入到含络合剂的溶液中。

3） 将已完全溶解的还原剂，在剧烈的搅拌下，缓慢地加入到 2） 溶液中。

4） 将已溶解好的 pH 调节剂（氨水等） 在搅拌条件下缓慢倒入 3） 溶液中。

5） 测试 pH 值直至其合乎工艺要求后，加入稳定剂溶液，并稀释至计算体积。

6） 再次测试 pH 值，调整 pH 值至合格。

7） 过滤溶液。

8） 取样化验合格后，加温施镀。

在配制时的注意事项有：在调整 pH 值时，应注意随时测量 pH 值，氨水等 pH 调整剂必须在搅拌的情况下加入；如果化验镍盐含量低，不可单独加入镍盐，必须经过溶解、络合、加还原剂、调 pH 值后加入；如还原剂不足也应按工序加入，不可直接加入。

3.16.9　以硼氢化钠、氨基硼烷、肼作为还原剂的化学镀镍液如何配制？

以硼氢化钠、氨基硼烷、肼作为还原剂的化学镀镍液的配制程序如下：

1）首先将镍盐及络合剂、还原剂、缓冲剂、稳定剂、促进剂等分别溶解。注意二乙氨基甲硼烷不溶于水，需用乙醇或甲醇、丙醇溶液溶解。

2）将已溶解的镍盐在不断搅拌下，倒入含有络合剂的溶液中。

3）将完全溶解的还原剂，在剧烈的搅拌下，倒入已配好的 2）溶液中。

4）将已溶解好的各种添加剂，在搅拌下依次加入到已含有络合剂及还原剂的化学镀镍液中。

5）用蒸馏水或去离子水稀释至计算体积。

6）用酸或碱液调整 pH 值至工艺规范。

7）过滤、化验合格投入生产。

在配制镀液时应注意的事项有：在各种溶液的配制中，药品必须充分溶解，确认完全溶解后，才能加入，否则将会影响各种物质的化学反应，绝不可以固体形式加入；加入各种添加剂时，务必缓慢，务必在搅拌的条件下进行；配制各含量溶液时，所称物质必须按工艺配方含量要求准确称取。这是镀液配制是否成功的关键。

3.16.10　炊具化学镀镍镀液的原料配比是什么？

炊具化学镀镍液的原料配比如表 3-83 所示。

表 3-83　炊具化学镀镍液的原料配比

原料	硫酸镍	次磷酸钠	食用乙酸钠	食用乳酸	食用柠檬酸	食用苹果酸	食用碘酸钾	去离子水
含量	22g	24g	15g	15g	5g	9g	0.2g	加至 1L

3.16.11　炊具化学镀镍镀液的制备方法是什么？

1）将硫酸镍与去离子水在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成硫酸镍溶液。

2）将次磷酸钠与去离子水在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成次磷酸钠溶液。

3）将食用乙酸钠、食用乳酸、食用柠檬酸、食用苹果酸、食用碘酸钾在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成助剂溶液。

4）将所述硫酸镍溶液和次磷酸钠溶液，在不断搅拌下依先后顺序缓缓兑入助剂溶液中制成化学镀镍溶液，即先将硫酸镍溶液缓缓兑入助剂溶液中，然后再将次磷酸钠溶液缓缓兑入助剂溶液中。

5）用 10%（质量分数）食用碳酸氢铵溶液调节化学镀镍溶液的 pH 值至 4.4～4.8，然后向化学镀镍溶液中补充去离子水，最终使该溶液体积达到 1L。

3.16.12 炊具化学镀镍的方法是什么？

需要先将施镀的炊具镀件放入20%～30%（质量分数）的食用碳酸钠溶液中清洗，去掉其表面上的油污及杂质，食用碳酸钠溶液温度为60～70℃，然后用水冲洗干净，然后再进行施镀。当施镀完成后，将炊具镀件从化学镀镍溶液中取出，用水冲洗干净后放入烘箱中把表面的水分烤干即可。在本实施例中，镀件的镀层的厚度为16μm。将合格的镀件放入5%（质量分数）的氯化钠溶液中浸泡72h表面无锈点，镀层没有失光变色。

3.16.13 炊具化学镀镍产品的特性是什么？

由于采用化学镀镍的方法对炊具表面进行处理，处理后的表面镀层可达到不锈钢材料的外观效果。使炊具表面形成了镀镍金属层，因而提高了炊具表面的耐磨性和耐蚀性。使用食用型的镀镍原料对炊具表面进行镀镍处理，其镀层对人体无害，可完全取代传统的对人体有害的处理工艺。

3.16.14 氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的配比是什么？

氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的原料配比如表3-84所示。

表3-84 氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	原料	1号	2号	3号
硫酸镍	20	25	30	乳酸	8mL	9mL	10mL
次亚磷酸钠	20	20	25	硫脲	0.001	0.001	0.002
柠檬酸钠	15	20	15	十二烷基硫酸钠	0.015	0.025	0.035
醋酸钠	15	20	15	去离子水	加至1L		

3.16.15 氮化铝陶瓷表面化学镀镍液的制备方法是什么？

1）准确称取所需质量的硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、醋酸钠、硫脲、十二烷基硫酸钠，量取所需体积的乳酸，分别用少量去离子水充分溶解。

2）加入顺序为先将硫酸镍溶液缓慢加入柠檬酸钠溶液中，再加入完全溶解的次亚磷酸钠溶液，最后依次加入醋酸钠、硫脲、十二烷基硫酸钠、乳酸。

3）用酸或碱调整溶液的pH值至4.0～6.0，过滤溶液。

4）加温至70～90℃，温度达到所需值并恒定后，放入基片进行化学镀镍。

3.16.16 氮化铝陶瓷表面化学镀镍的方法是什么？

1）机械打磨：机械打磨氮化铝表面，去除氧化层，并形成具有一定表面粗糙度的表面。

2）清洗脱脂：用丙酮和去离子水清洗氮化铝表面。

3）粗化：用强酸或强碱溶液浸泡粗化氮化铝表面，并彻底清洗干净粗化后的氮化铝陶瓷。

4）敏化→活化：首先用氯化亚锡配制成氯化亚锡溶液，再用氯化钯配制成氯化钯溶液；用配制的氯化亚锡溶液室温下敏化经上述步骤1）～3）制得的氮化铝基片5～10min，再用氯化钯溶液室温下活化5～10min。

5）配制化学镀镍溶液：称取一定质量的硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、醋酸

钠、硫脲、十二烷基硫酸钠，量取所需体积的乳酸，分别用少量去离子水充分溶解，用酸或碱调整溶液的 pH 值至4.0～6.0，过滤溶液。

6）将制备好的化学镀镍溶液加温至70～90℃，温度恒定后，放入经敏化和活化后的氮化铝基片进行化学镀镍，完成镀镍后取出氮化铝片并烘干。

3.16.17　低温化学镀镍液的原料配比是什么？

低温化学镀镍液的原料配比内容如表3-85所示。

表3-85　低温化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原料	1号	2号	3号	原料	1号	2号	3号
硫酸镍	28	30	35	氧化胺	10mL	15mL	25mL
次亚磷酸钠	30	30	40	十二烷基磺酸钠	2	2	3
柠檬酸钠	30	25	30	硫脲	1mg	2mg	1mg
氯化铵	25	30	20	氢氧化钠	适量	适量	适量
三乙醇胺	5mL	10mL	15mL	水	加至1L		

3.16.18　低温化学镀镍液的制备方法是什么？

1）取硫酸镍、亚磷酸钠、柠檬酸钠、氯化铵、三乙醇胺、氧化胺、十二烷基磺酸钠、硫脲、氢氧化钠，分别用少许水将其分别溶解。

2）将溶解的硫酸镍溶液倒入氯化铵溶液中混合均匀。

3）再将柠檬酸钠、三乙醇胺、氧化胺、十二烷基磺酸钠、硫脲溶液依次倒入步骤2）所得的混合溶液中，并将其混合均匀。

4）加入亚磷酸钠溶液，混合均匀。

5）用蒸馏水将步骤4）所得的溶液稀释到计算体积，并用氢氧化钠溶液调节镀液 pH 值至11。

3.16.19　低温化学镀镍液的产品应用和产品特性是什么？

1. 产品应用

低温化学镀镍液主要应用于金属、非金属的化学镀镍。其应用过程如下：

1）将工件按常规化学镀预处理进行脱脂、除锈处理；非金属材料要进行粗化、敏化、活化等预处理。

2）将处理完毕的工件浸入镀液中，对于比镍稳定的金属需用铁等活泼金属进行触发。

2. 产品特性

镀液在常温下即可施镀，在20～70℃的较宽温度范围内均可得到满意的镀层。镀液稳定，镀层均匀、光亮。镀液采用氧化胺、氯化铵及三乙醇胺作为络合剂，镀液稳定；硫脲作为稳定剂，添加十二烷基磺酸钠后在综合作用下可得到均匀光亮的镀层，污染小。镀液中无其他重金属杂质，用氢氧化钠来调节 pH 值，无氨气污染。

由于具有镀液稳定，镀层均匀、光亮，施镀温度范围广，可以低温施镀等特点，这种镀液适合金属及非金属的表面加工，尤其适用于高温时易变形、精度要求高的工件进行表面防护及装饰性处理。

3.16.20 计算机硬盘铝基材部件化学镀镍工艺如何进行?

1）溶剂脱脂：在常温下将部件置于由石脑油组成的脱脂剂浸泡 5 ~ 10min，利用乳化作用对部件脱脂。

2）水洗：利用自来水清洗部件表面的脱脂剂。

3）碱脱脂：将由氢氧化钠 1 ~ 5 质量份、硅酸钠 0.5 ~ 2 质量份组成的碱脱脂液加热到 60 ~ 70℃，再把部件置于碱脱脂液内浸泡 20 ~ 30min。利用皂化作用对部件进行脱脂。

4）水洗：对脱脂后的部件进行多次自来水清洗，以防止碱脱脂时所用的碱脱脂液污染下面的酸浸蚀液。

5）酸浸蚀：在 30 ~ 40℃，由 68%（质量分数）的硝酸 60 ~ 70 质量份、98%（质量分数）硫酸 1 ~ 5 质量份及 99%（质量分数）的乙酸 0.5 ~ 2 质量份组成的酸浸蚀液中浸蚀 10 ~ 20s，去除部件表面的氧化膜而不伤及基材。

6）水洗：用水清洗掉残留在部件表面的酸浸蚀液。

7）去挂灰：在 20 ~ 30℃，50%（质量分数）的硝酸溶液中浸泡 25 ~ 35s，利用硝酸溶液进一步去除酸浸蚀后部件表面的金属及非金属杂质。

8）水洗：常温下用纯水洗 10 ~ 30s 去酸，清洗干净部件表面，防止酸性物质带入碱性浸锌液中，同时为一次浸锌做准备。

9）一次浸锌：在 20 ~ 30℃的浸锌液中置换锌 25 ~ 35s，浸锌液的组成为氧化锌 10 ~ 11g/L，氯化铁 0.5 ~ 1g/L，氢氧化钠 80 ~ 150g/L，浸锌液中的锌离子浓度为 7.8 ~ 8.2g/L，在部件表面置换一层锌，改善部件表面状态，提高第二次浸锌层的均匀性和致密度。

10）水洗：常温下用纯水洗 10 ~ 30s 去酸，清洗部件表面的碱性浸锌液，避免污染酸性退锌液。

11）退锌：在由 45% ~ 55%（质量分数）的硝酸溶液组成的酸性退锌液中常温浸泡 25 ~ 35s，退除部件表面的锌层，为二次浸锌做准备。

12）水洗：常温下用纯水洗 20 ~ 40s，清洗掉残留在部件表面的杂质。

13）二次浸锌：在 20 ~ 30℃浸锌液中置换锌 10 ~ 20s，浸锌液的组成为氧化锌 10 ~ 11g/L、氯化铁 0.5 ~ 1g/L、氢氧化钠 80 ~ 150g/L，浸锌液中的锌离子浓度为 7.8 ~ 8.2g/L，第二次在部件表面置换一层均匀致密的锌层，保证部件镀镍层的性能。

14）水洗：常温下用纯水洗 40 ~ 80s，清洗碱性浸锌液，避免污染酸性镀镍溶液。

15）化学镀镍：在 88 ~ 90℃、pH 值为 4.7 ~ 4.9 的化学镀镍溶液中镀镍，镀镍时间根据厚度来设定 600 ~ 2400s，镀镍溶液中的镍含量为 5.8 ~ 6.2g/L，次磷酸钠含量为30 ~ 40g/L，在部件表面利用自催化反应生成一层均匀光亮、致密的镍一磷合金层。

16）水洗：常温用纯水洗 40 ~ 70s。

17）钝化：在 25 ~ 32℃、pH 值为 5.8 ~ 8.0 的由 30 ~ 50g/L 碳酸氢钠组成的钝化液中钝化 1 ~ 3min，利用钝化液及时对镀镍水洗后的部件进行钝化封闭，防止镍层变色，

并提高部件表面的清洁度。

18）喷淋：利用后道水洗槽溢流水清洗部件表面的钝化液。

19）水洗：在常温下用纯水洗 30 ~ 60s。

20）超声波水洗：利用 40kHz、2kW 的超声波振动清洗 2 ~ 3min。

21）热水洗：在 85 ~ 95℃、pH 值为 5 ~ 8 的热水中清洗 10 ~ 20s，多道高清洁度热水洗，以确保部件表面的微粒子数达到清洗规范的要求。

22）烘干：部件在 110 ~ 160℃的热风下烘 15 ~ 20min。

上述各水洗过程产生的废水都经过在线的过滤泵过滤后，重复使用，一方面节约了用水，另一方面同时又保证了水洗用的水质。

3.16.21　镀覆镍或钴的碱性化学镀液的原料配比是什么？

镀覆镍或钴的碱性化学镀液的原料配比如表 3-86 所示。

表 3-86　镀覆镍或钴的碱性化学镀液的原料配比　（单位：g）

原料	1 号	2 号	原料	1 号	2 号
硫酸镍	25		柠檬酸钠	45	50
硫酸钴		30	水	加至 1L	
次磷酸钠	26	30			

3.16.22　用碱性化学镀液进行镀覆镍或钴的注意事项有哪些？

保持化镀液工作温度为 45℃，经粗化→敏化→活化后的工件进入化学镀液工作槽进行化学镀覆上镍。工作中，随时监控溶液的 pH 值，只要 pH 值低于 8，则补加配制好的浓度为 300g/L 的氢氧化钠液，必要时再补加氨水，至化学镀液的 pH 值为 8 ~ 9。监控溶液中的 NH_4^+ 浓度，使其不高于 15g/L 即可。

3.16.23　镀覆镍或钴的碱性化学镀液的产品特性是什么？

1）目前在生产实际中由于化学镀液的消耗、生产中产生酸、氨水挥发等原因，使得溶液的 pH 不断下降，一般采用氨水作为补加液，以维持溶液的 pH，但镀液经过连续使用后，发现因为镀速太低而不能正常工作，必须更换部分溶液才能恢复活性。而本品采用碱金属氢氧化物代替部分氨水，则一方面可以维持 pH，另一方面则通过控制溶液中铵根离子的浓度，大大延迟碱性化学镀溶液失效时间，并且基本不需要更换溶液，延长了镀液的使用时间，也提高了化学镀液中金属的利用率，大大降低生产成本，减少污水的处理量。

2）与目前已有的采用无氨型 pH 调节剂的镀液相比，本品是将碱金属氢氧化物作为补加液，而配制的起始溶液仍采用氨水。实验发现，前者镀液的 pH 很难稳定，因此较后者的镀层质量差很多，根本不具有生产实际应用价值；而后者则克服了前者缺陷的同时，延长了镀液的使用时间，也提高了化学镀液中金属的利用率，大大降低生产成本。

3）实现手段简单，与现行生产工艺基本可无缝衔接。

3.16.24　非金属材料化学镀活化液的原料配比是什么？

非金属材料化学镀活化液的原料配比如表 3-87 所示。

表 3-87　非金属材料化学镀活化液的原料配比　（单位：g/mL）

原　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
乙醇	800mL				
甲苯			800mL		
KH-550	20mL	15mL			
2-氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷				10	
3-氨丙基三甲氧基硅烷					15
醋酸钯				0.15	
3-巯基丙基三乙氧基硅烷			20mL		
含 0.25g $PdCl_2$ 水溶液	100mL				
$PdCl_2$					0.15
$AgNO_3$		1.5			
含 3.5g $AgNO_3$ 水溶液			100mL		

3.16.25　化学镀镍/化学镀铜/化学镀钴/化学镀镍铁的原料配比是什么？

化学镀镍/化学镀铜/化学镀钴/化学镀镍铁的原料配比如表 3-88 所示。

表 3-88　化学镀镍/化学镀铜/化学镀钴/化学镀镍铁的原料配比

（单位：g/mL）

原　料	1 号	2 号	3 号	4 号
硫酸镍	32			42
硫酸铜		15		
硫酸钴			24	
硫酸亚铁				15
次亚磷酸钠	15		18	
次磷酸钠				30
酒石酸钾钠		55		
焦酸酸钠	70			
柠酸酸钠			70	
甲醛(37%)		12mL		
氢氧化钠		12		
亚铁氰化钾		0.012		
三乙醇胺	100mL			40mL
硫酸铵	38		38	80
α,α′-联吡啶		0.0125		
水	加至 1L			

3.16.26　非金属材料化学镀液的活化剂有什么特点？

活化液中的活性剂是一种含活性离子的配合物，它是由含有氨基或巯基的硅烷偶联剂与活性离子反应形成的配合物。通常硅烷偶联剂用于复合材料的功能助剂，它是一类具有双重功能特殊结构的低分子有机硅化合物，常见的分子式为 R_nSiX_{4-n}，其中 R 为不能水解的疏水有机官能团，X 为可水解的亲水基团，如卤素、烷氧基、酸氧基等。在进行偶联处理时，首先 X 基水解形成硅醇，然后与处理基体的表面的羟基反应，形成氢键并缩合脱水生成—Si—O—M—共价键（M 为基体）。选用的硅烷偶联剂的疏水功能基团 R 应含有氨基（$—NH_2$）或巯基（—SH）基团，硅烷偶联剂应该是氨基硅烷、巯基

硅烷等有机硅化合物，可以是单齿或多齿配位体，具有一对或多对孤对电子，它们可与具有空轨道的过渡金属离子，例如，非金属材料化学镀常用的活性离子（例如，Pd^{2+}和Ag^{+}）等，通过配位键结合。因此，对含有富羟基的非金属材料化学镀可采用含有氨基或巯基的偶联剂进行预处理，取代常用的非金属材料“一步法”和“二步法”预处理工艺。

3.16.27 非金属材料化学镀的机理是什么？

1）分子自组装膜的形成：用含KH-550活化液活化基体时，活化液中的活性剂与表面的羟基，通过氢键结合，使活性剂吸附于云母表面。该产物干燥时，进一步缩合脱水，在基体表面和活性剂之间形成—M—O—Si—共价键（M为基体）。于是，一层分子自组装膜（SAMS）就吸附于基体表面，该膜与基体结合力强，不易脱落。这是因为共价键的结合力远高于采用常规非金属材料预处理工艺所产生的分子间的结合力，即范德华力。

2）化学镀镍：基体进行化学镀镍时，吸附于基体上的活性Pd^{2+}离子被化学镀液中的还原剂次亚磷酸根立刻原位还原成金属Pd^{0}，原位还原的钯原子对亚磷酸根具有很强的催化脱氢作用，使亚磷酸根水解析出活性氢原子，活性氢原子使镍离子还原成镍原子；而镍原子对亚磷酸根同样具有催化脱氢作用，使亚磷酸根水解放出活性氢原子，刚还原的镍立刻成为沉积形核活化点，使化学镀镍能自催化进行；同时一部分活性氢原子使次亚磷酸根还原析出磷，得到镍磷合金镀层，另一部分活性氢原子相互结合，析出氢气。

3.16.28 非金属材料化学镀液的产品应用和产品特性是什么？

非金属材料化学镀液主要应用于表面含羟基的块体或粉体的非金属材料。

非金属材料化学镀液化学镀的工艺过程如下：在室温下把基体浸入活性液中活化处理一定时间后，再经干燥，然后浸入化学镀液中化学镀。

非金属材料化学镀液与常规非金属材料“一步法”和“二步法”预处理工艺化学镀工艺相比，该工艺简单，不需要刻蚀、粗化、敏化处理，仅需进行“一步法”预处理，干燥后，即可进行化学镀。活性离子与基体的结合是通过化学键，因此，镀层与基体结合力强，该工艺可适用于表面含羟基的块体材料或粉体材料、非金属材料。

3.16.29 钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的原料配比是什么？

钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的原料配比内容如表3-89所示。

表3-89 钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的原料配比 （单位：g/L）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
硫酸镍	25	20	30	25	28	30	25	30
次亚磷酸钠	30	25	20	30	35	36	20	30
醋酸		12						
柠檬酸					20	15		
乳酸				27	30		20	
苹果酸			18				15	20
丙酸				22		5	12	16

（续）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
丁二酸(钠盐)			16			5		10
醋酸钠	20							
羟基乙酸钠	30					15		
氟化钠				0.5				
稳定剂 Pb^{2+}	0.002	0.001	—	0.002	—	—	0.002	—
水	加至1L							

3.16.30　钢质接地极及其化学镀镍表面处理液的制备方法是什么？

将各组分溶于水，搅拌均匀即可。

各组分配比范围为（g）：硫酸镍20～30、次亚磷酸钠15～36、醋酸0～12、柠檬酸0～20、乳酸0～30、苹果酸0～20、丙酸0～16、丁二酸或丁二酸钠盐0～16、醋酸钠0～20、羟基乙酸钠0～30、氟化钠0～0.5、稳定剂0～0.002、水加至1L。

钢质接地极化学镀镍表面处理液主要应用于钢质接地极化学镀镍。对钢质接地极进行化学镀镍表面处理的步骤如下：

钢质接地极芯→碱性脱脂→清洗→碱性电解脱脂→室温浸蚀→清洗→浸氨水→化学镀镍，得到由接地极芯和防腐表层构成的钢质接地极。

钢质接地极化学镀镍表面处理液不仅具有良好的耐蚀性，延长了其使用寿命，而且降低了成本，与铜质接地极相比，成本降低4/5～5/6。

3.16.31　高纯铝合金化学镀镍脱脂溶液的原料配比是什么？

高纯铝合金化学镀镍脱脂溶液的原料配比如表3-90所示。

表3-90　高纯铝合金化学镀镍脱脂溶液的原料配比

原料	十二烷基苯磺酸钠	偏硅酸钠	磷酸三钠	乙二胺四乙酸	硝酸	氟化氢	水
含量	25g	10g	15g	5g	150mL	50mL	加至1L

3.16.32　高纯铝合金化学镀镍活化液的原料配比是什么？

高纯铝合金化学镀镍活化液的原料配比如表3-91所示。

表3-91　高纯铝合金化学镀镍活化液的原料配比

原料	磷酸	硼酸	乙酸	硫脲	硫酸铵	磷酸三钠	氟化氢铵	水
含量	10～40g	2～10g	5～30g	2～6g	10～25g	10～30g	15～40g	加至1L

3.16.33　高纯铝合金化学镀镍活化液的工艺流程是什么？

高纯铝合金化学镀镍活化液的工艺流程如下：

1）脱脂，在温度50℃下将经过预处理的铝合金放入含十二烷基苯磺酸钠、偏硅酸钠、磷酸三钠、四乙胺四乙酸的溶液5min。

2）出清洁面，主要是进行抛光处理，在温度25℃下将处理的铝合金放入硝酸和氟化氢的溶液30s。

3）后续处理，对经过上述工艺流程的铝合金进行化学镀镍等处理。

利用高纯铝合金化学镀镍活化液及活化处理工艺，可在铝基表面形成一层附着良好的薄砂面，并能有效地控制化学镀镍的速度和保护基材不被过度腐蚀，且具有较好的性价比。

3.16.34 光亮化学镀镍液的原料配比是什么？

光亮化学镀镍液的原料配比如表3-92所示。

表3-92 光亮化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	20	30	25	15	15	40
$NaHPO_2 \cdot H_2O$	20	20	27	15	35	10
甘氨酸	15	15	20	10	40	
丙氨酸				10	30	1
氟硼酸钾	2	2	2	1	0.01	5
水	加至1L					

3.16.35 光亮化学镀镍液的制备方法是什么？

1）在容器中装入配方量2/3的纯水，取配方量的氨基酸溶于纯水中。

2）再取氟硼酸及其盐类或氟硅酸及其盐类加入纯水中，搅拌溶解。

3）取硫酸镍加入纯水中，搅拌溶解。

4）取亚磷酸钠加入纯水中，搅拌溶解。

5）最后加纯水至规定体积。

3.16.36 光亮化学镀镍液的使用方法是什么？

使用方法：将配好的光亮化学镀镍液加温至70～100℃，最佳保持温度75～90℃，并用5%～30%（质量分数）的氨水调节并维持pH值为3～8，最佳pH值范围3～5，将干净无油的零件经过2%～10%（质量分数）的盐酸活化处理后，浸入镀液中5～60min，即可在零件表面获得光亮的镀镍层。

光亮化学镀镍液不含重金属稳定剂和光亮剂，比已有的含重金属稳定剂和光亮剂化学镀镍液环保。光亮化学镀镍液不含有机光亮剂，比已有的含有机光亮剂的化学镀镍液获得的镀层致密，且表面应力低、韧性好。

3.16.37 光敏剂诱导的化学镀镍液的原料配比是什么？

光敏剂诱导的化学镀镍液的原料配比的内容如表3-93所示。

表3-93 光敏剂诱导的化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	原料	1号	2号	3号
四碘荧光素/10^{-6}	1			乳酸		0.2	
吖啶黄/10^{-5}		1		柠檬酸	0.01		
曙红Y/10^{-4}			1	十二烷基硫酸钠/10^{-6}	10	5	1
硫酸镍	0.08	0.15	0.2	醋酸钠	0.1	0.2	0.15
次磷酸钠	0.18	0.2	0.27	水	加至1L		
苹果酸			0.1				

3.16.38 光敏剂诱导的化学镀镍液的制备方法是什么？

先配制成不含光敏剂的普通化学镀镍液，用10%（质量分数）NaOH溶液调整镀液

的 pH 值，施镀前向镀液中加入需要量的光敏剂溶液，搅拌均匀，即可进行施镀。

含有光敏剂化学镀镍溶液组合物中含有一种水溶性的有机色素作为光敏剂，这些有机色素包括：荧光素类染料（如荧光素、四碘荧光素、二碘荧光素等）、吖啶黄、吖啶橙、曙红 Y、亚甲基蓝等。

络合剂包括柠檬酸、苹果酸、乳酸，或同时使用任意比例的两种络合剂。

含有光敏剂化学镀镍溶液组合物使用主盐硫酸镍作为镍的来源，次磷酸钠作为还原剂。

含有光敏剂化学镀镍溶液组合物采用醋酸一醋酸钠缓冲体系。镀液的 pH 值为 4.1 ~5.1。

为了降低本品的含有光敏剂化学镀镍溶液组合物镀液的表面张力，镀液中加入十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、OP 类、聚氧烷基乙基酚醚等表面活性剂。

3.16.39　含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？

含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液的原料配比如表 3-94 所示。

表 3-94　含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1 号	2 号	3 号	原　料	1 号	2 号	3 号
硫酸镍	30	15	25	硫脲	0.01		
柠檬酸钠	25	10		碘酸钾		0.003	0.005
羟基乙酸			20	OP-10	0.1	0.05	0.08
次磷酸钠	30	12		水	加至 1L		
硼氢化钠			20				

3.16.40　如何使用含硅、铜、镁的铝合金表面化学镀镍液？

1）表面钝化：将含硅、铜、镁的铝合金件表面进行抛光、打磨、脱脂，然后在室温下浸入酸性溶液中钝化，时间为 1 ~3min。

2）水冲洗：将整理钝化后的铝合金件水洗烘干，待用。

3）化学镀镍：将烘干后的铝合金件浸入镀液中进行化学镀镍。

4）水洗并干化。

上述含硅、铜、镁的铝合金化学镀镍的方法中，所述的钝化用酸性溶液为含有 20% ~40%（质量分数）的硝酸与 0.05% ~0.2%（质量分数）的氟化钠及余量的去离子水的混合溶液。

上述含硅、铜、镁的铝合金化学镀镍的方法中，化学镀镍的工艺条件：温度为40 ~55℃，pH 值为 8.6 ~10.5，浸泡时间为 3 ~60min。

采用这种处理方法，不需经过传统电镀方法中的铬酸浸渍和氢氟酸活化处理，减少了对环境的污染，降低了对操作人员的健康影响。不经过浸锌处理，简化了传统的铝合金化学镀镍的工艺，降低了成本。制得的化学镀镍层，膜层均匀致密，抗冲击力强，耐蚀性好，具有良好的金属外观。

3.16.41　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的原料配比是什么？

1）含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的粗化处理液如表 3-95 所示。

表 3-95　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的粗化处理液　（单位：mol）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
$K_2Cr_2O_7$	0.38	0.1	2	水	加至 1L		
H_2SO_4	4.5	1	10				

2）含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的敏化处理液如表 3-96 所示。

表 3-96　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的敏化处理液　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	10	10	30	水	加至 1L		
HCl	40	10	50				

3）含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的活化处理液如表 3-97 所示。

表 3-97　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的活化处理液　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
$PdCl_2$	0.5	0.1	2	H_3BO_3	20	10	150
HCl	0.25	0.1	5	水	加至 1L		

4）含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的基础镀液如表 3-98 所示。

表 3-98　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的基础镀液　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	25	20	40	硝酸铅	0.01	0.0001	0.03
$HC_3COONa \cdot 3H_2O$	20	10	40	十二烷基苯磺酸钠/mL	1	1	3
乳酸	20mol	5mol	40mol	水	加至 1L		
$NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$	21	10	40				

3.16.42　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的制备方法是什么?

制备方法：将各组分溶于水，搅拌均匀即可。

各组分配比范围如下：

粗化处理液（mol）：$K_2Cr_2O_7$ 0.1～2，$H_2SO_4$1～10，水加至 1L。

敏化处理液（g）：$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10～30，HCl 10～50，水加至 1L。

活化处理液（g）：$PdCl_2$ 0.1～2，HCl 0.1～5，H_3BO_3 10～150，水加至 1L。

基础镀液（g）：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 20～40，$HC_3COONa \cdot 3H_2O$ 10～40，乳酸 5～40mol，$NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$ 10～40，硝酸铅 0.0001～0.03，十二烷基苯磺酸钠 1～3mL，水加至 1L。

3.16.43　如何进行含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的施镀?

含有硼酸铝晶须的镍基化学复合镀施镀方法包括如下步骤：

1）用 0.1～2.0mol/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 和 1.0～10.0mol/L 的 H_2SO_4 混合溶液于 20～100℃下将硼酸铝晶须化学粗化处理 10～60min。

2）将粗化处理过的硼酸铝晶须在 10～30g/L $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 10～50g/LHCl 溶液中进行敏化处理 10～60min。

3）敏化后的硼酸铝晶须在 0.1～2.0g/L $PdCl_2$ + 0.1～5.0g/LHCl + 10～50g/L

H_3BO_3 中进行活化处理10～60min；每一过程均是由超声振荡器充分分散，制得预处理后的硼酸铝晶须。

4）将经过预处理后的硼酸铝晶须加入基础镀液中，使基础镀液中硼酸铝晶须的浓度达到1.0～20g/L，得产品。

5）按照一般化学镀的操作方法，通过自催化反应使镍合金沉积在一定的基体上。通过硼酸铝晶须与金属的共沉积作用，使得硼酸铝晶须分散在金属基复合镀层中。

6）将上述所得的含有硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液，用稀硫酸或氨水调节溶液的pH值为3～6。在机械搅拌条件下于70～90℃恒温水浴中施镀1.0～3.0h，可获得均匀、耐磨性与耐蚀性良好的含有硼酸铝晶须的镍基化学复合镀层。

3.16.44　含硼酸铝晶须的镍基化学复合镀液的产品特性是什么？

1）将常用的化学镀镍液作为基础镀液，将经过预处理的硼酸铝晶须加入到其中作为化学复合镀的镀液。由于镀液中含有力学性能优异、化学稳定性高的硼酸铝晶须，因此所制备的镀层（简写为Ni-P-AIBw）具有高耐磨性能和高耐蚀性能。在同等测试条件下，Ni-P-AIBw复合镀层的磨损量为Ni-P镀层的1/5～1/3。Ni-P-AIBw复合镀层的NaCl静态腐蚀速率为Ni-P镀层的1/5～1/3。

2）制备方法简单，镀液可以镀覆在不同金属零件表面上，适合于工业化生产。

3）所制备的镀层可以延长金属零件的使用寿命，提高系统的运转效率，节约能源，有利于环境保护。因此，在汽车、机械、化工、航空航天等工业部门具有广泛的应用。

硼酸铝晶须化学性质稳定，表面光滑，且易团聚，很难被镍、铁、铜等金属或化合物所浸润，属于一类难以进行化学复合镀的增强相。硼酸铝晶须表面改性的困难是制约其大规模使用的主要原因之一。利用物理、化学方法对硼酸铝晶须进行预处理，改变硼酸铝晶须表面的状态和结构，将实现对其表面的控制，达到改变或改善硼酸铝晶须的分散性，提高它的表面活性，使表面产生新的功能的目的，同时也会改善硼酸铝晶须与镍基合金的相容性，有利于形成致密完整的复合镀层。

3.16.45　化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？

化学镀镍光亮剂的原料配比如表3-99所示。

表3-99　化学镀镍光亮剂的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
硫酸镍	22	25	30	硫酸铋	0.004	0.005	0.006
次亚磷酸钠	25	28	30	白屈菜氨酸	0.001	0.002	0.002
乙酸钠	12	15	15	邻菲咯啉	0.002	0.002	0.002
苹果酸	6	8	8	十二烷基磺酸钠	0.001	0.003	0.005
乙酸	8mL	8mL	12mL	硫酸铜	0.001	0.002	0.004
乳酸	10mL	8mL	15mL	水	加至1L		

3.16.46　如何制备化学镀镍光亮剂？

1）按镀液的体积分别称量出计算量的各种药品。

2）离子水或蒸馏水使固体药品完全溶解、黏稠液体药品稀释成稀溶液，注意硫酸

镍先与乙酸钠、苹果酸、乙酸、乳酸混合溶解，再与次亚磷酸钠混合溶解；还有操作用水量控制在配置溶液体积的3/4左右，不能超过规定体积。

3）用1∶1（体积比）氨水调整pH值至4.8，稀释至规定体积。

3.16.47　化学镀镍光亮剂的施镀方法和产品特性是什么？

（1）施镀方法　将配好的镀液放入恒温水浴锅中加热至80℃，用量筒量取所需已配好的光亮剂溶液，依次加入镀液中。再将预处理好的钢片用细铝丝拴好，并做好标记，悬挂在镀液中央，开始计时，反应时间为10min。

（2）产品特性　添加本光亮剂后能使镀层达到全光亮的效果，并且出光速度快，一般5min左右开始出光，10min便能达到镜面效果。且光亮剂用量少，镀液稳定，镀层结合力良好，镀层的耐蚀性优良，硝酸点蚀法测试能达到200s以上。

3.16.48　化学复合镀镍液的原料配比是什么？

化学复合镀镍液的原料配比如表3-100所示。

表3-100　化学复合镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	4号
氯化镍	20	30	25	27
次亚磷酸钠	20	35	30	25
丙酸	1.5	3	2	2.5
乳酸	20	35	25	30
三氧化二铝	2	5	3	4
水	加至1L			

3.16.49　化学复合镀镍液的产品特性是什么？

采用化学复合镀镍液和工艺能获得10～15μm/h的镀速，最终的镀层硬度达到700～750 HV。而Al_2O_3微粒是一种价廉易得的原料，具有很高的硬度和化学稳定性，通过化学沉积的方法获得的Ni-P-Al_2O_3复合镀层，固体微粒均匀、弥散分布于基体金属中，提高了零件表面的抗摩擦磨损和磨粒磨损性能，完全能满足机组的使用要求。原来采用Ni-P镀层的零件使用2个月左右就产生了严重的磨损而必须更换，而采用Ni-P-Al_2O_3复合镀层的零件在同样的使用状态下，使用半年未发生磨损，极大地延长了零件的使用寿命，从而大大地提高了机组的整体效率。

3.16.50　化学喷镀镍专用浓缩液的预处理液是什么？

化学喷镀镍专用浓缩液的预处理液如表3-101、表3-102所示。

表3-101　化学喷镀镍专用浓缩液的预处理液（Ⅰ）　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
氯化亚锡	15	20	25	十六烷基磺酸钠	0.1	0.2	0.3
氯化氢	15	20	25	水	69.9	59.8	49.7

表3-102　化学喷镀镍专用浓缩液的预处理液（Ⅱ）　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
氯化钯	0.05	0.1	0.15	十六烷基磺酸钠	0.1	0.2	0.3
氯化氢	15	20	25	水	84.85	79.7	74.55

3. 16. 51　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液是什么?

化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液如表 3-103 ~ 表 3-106 所示。

表 3-103　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液（Ⅰ）　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
硫酸镍	15	20	25	十六烷基磺酸钠	5	10	15
乙二胺	5	10	15	水	75	60	45

表 3-104　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液（Ⅱ）　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
硼酸	20	30	40	水	80	70	60

表 3-105　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液（Ⅲ）　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
硼氢化钠	7	8	9	水	77	72	66
氢氧化钠	15	20	25				

表 3-106　化学喷镀镍专用浓缩液的金属化液（Ⅳ）　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
硝酸	0. 5	1	1. 5	水	99. 5	99	98. 5

3. 16. 52　环保光亮化学镀镍液的原料配比是什么?

环保光亮化学镀镍液的原料配比如表 3-107 所示：

表 3-107　环保光亮化学镀镍液的 A 剂、B 剂、C 剂　（单位：g）

原　　料		1 号	2 号	3 号
A 剂	$NiSO_2 \cdot 6H_2O$	430	435	435
	乳酸	45		
	乙酸钠		20	28
	四硼酸钠		15	10
	复合稳定剂	0. 4	0. 5	0. 45
B 剂	次亚磷酸钠	180	190	200
	乳酸	100	115	130
	苹果酸	50	40	50
	甘氨酸		25	
	乙酸钠		75	60
	四硼酸钠		15	15
	羟基乙酸	35		
	水杨酸	15		30
	乙酸	60		
	硼酸	20		
	氢氧化钠	90	75	80
	复合稳定剂	0. 07	0. 06	0. 09
C 剂	次亚磷酸钠	500	530	550
	苹果酸	80	50	35
	乳酸		60	70
	乙酸	30		
	乙酸钠		28	32
	四硼酸钠		17	23
	硼酸	15		
	氢氧化钠	45	38	45
	复合稳定剂	0. 25	0. 3	0. 4
	己二酸		20	
	戊二酸	18		15

3.16.53　环保光亮化学镀镍液的制备方法是什么?

1. 硫脲衍生物的制备

把 PEG（相对分子质量为 400 ~ 2000）加入到广口瓶中，加入丙酮后，然后加入硫脲，在 N_2 保护下，缓慢回流 5h 后，冷却到室温，用饱和的食盐水洗有机相，减压除去溶剂得固体，得到白色固体。

2. A 剂的制备

1）加入约占所需水量 1/2 的水，加温至 70℃左右。

2）加入硫酸镍，搅拌至完全溶解。

3）加入 6 ~ 8g 活性炭，搅拌均匀后静置 1 ~ 2h，过滤出去活性炭。

4）加入缓冲剂和络合剂，搅拌至完全溶解。

5）用热水溶解稳定剂，然后倒入步骤 4）配制的溶液中，补充水至所需体积，搅拌均匀得到 A 剂备用。

3. B 剂和 C 剂的制备

1）在槽中加入约占所需水量 1/2 的水，加入氢氧化钠，搅拌均匀。

2）趁热加入亚磷酸钠，搅拌至完全溶解。

3）依次加入络合剂、缓冲剂、加速剂，搅拌均匀。

4）热水溶解稳定剂，倒入槽中。

5）补充水至需要量，搅拌均匀得到 B 剂或 C 剂备用。

4. 化学镀液的制备

1）镀槽进行钝化前处理后，洗净镀槽，确保硝酸完全排除并中和，加入约 1/2 的水。

2）按 A 剂 60mL/L、B 剂 150mL/L 量取准确体积，加入到镀槽中，补充水至所需体积，搅拌均匀。

3）将镀液加热至 88 ~ 90℃，调整镀液 pH 值至 4.7 左右，即可以开始试镀。

4）镀液使用一段时间需要补加，滴定其中镍含量，保持镀液中镍含量在 5.8 ~ 6.0g/L 补加 A 剂，C 剂加入量与 A 剂相同，即可保证镀液在控制范围内，不会发生失调。

5. 镀件的制备

化学镀镍不需要电流，只需将工件浸入加热好的镀液中所需时间得到所需厚度即可。

3.16.54　环保光亮化学镀镍液的原料配比是什么?

原料配比：本品各组分配比为：A 剂 50 ~ 70mL，B 剂 140 ~ 160mL，C 剂 50 ~ 70mL，水加至 1L。

1）A 剂由以下组分组成（g）：$SiSO_2 \cdot 6H_2O$ 为 420 ~ 450g，络合剂 0 ~ 50g，缓冲剂 0 ~ 40g，稳定剂 0.4 ~ 0.5g，水加至 1L。

2）B 剂由以下组分组成：亚磷酸钠 170 ~ 210g，络合剂 180 ~ 220g，缓冲剂 60 ~ 100g，氢氧化钠 40 ~ 60g，稳定剂 0.04 ~ 0.1g，水加至 1L。

3）C 剂由以下组分组成：亚磷酸钠 470～570g，络合剂 70～130g，缓冲剂40～70g，氢氧化钠 25～50g，稳定剂 0.25～0.3g，加速剂 15～20g，水加至 1L。

其中，络合剂为乳酸、苹果酸、柠檬酸、甘氨酸、羟基乙酸、水杨酸中的三种或三种以上以任意比例混合的混合物。

稳定剂为硫脲衍生物与含氧化合物按质量比 1:(10～30) 配合而成复合稳定剂；含氧化合物为碘酸盐或铝酸盐或嗅酸盐；加速剂为戊二酸或己二酸中的一种；缓冲剂为硼酸或四硼酸钠中的一种与乙酸或者乙酸钠中的一种按质量比 1:(2～5) 配合而成。硫脲衍生物由以下组分组成：PEG（相对分子质量为 400～2000）200 质量份，丙酮 500mL，硫脲 14～16 质量份。

3.16.55　环保光亮型化学镀镍添加剂的原料配比是什么？

环保光亮型化学镀镍添加剂的原料配比如表 3-108 所示。

表 3-108　环保光亮型化学镀镍添加剂的原料配比　　（单位：g）

原　料	1 号	2 号	3 号	原　料	1 号	2 号	3 号
乳酸/mL	300	200	50	硫酸铜	0.5	1	1.5
柠檬酸	50	50	200	丙炔镏盐/mL	5	3	4
苹果酸	50	50	100	十二烷基硫酸钠	0.4	0.2	
碘酸钾	0.4	0.2	0.3	正辛基硫酸钠			0.3
硫代硫酸钠	0.1	0.2	0.1	醋酸钠	400	350	300
胱氨酸	0.05	0.1	0.1	水	加至 1L		

3.16.56　环保光亮型化学镀镍添加剂的作用是什么？

各组分配比为：络合剂 300～600g，稳定剂 0.3～1g，光亮剂 2～10g，表面活性剂 0.1～0.5g，缓冲剂 250～500g。

络合剂由柠檬酸钠、乳酸、苹果酸中的一种或多种成分组成；稳定剂由碘酸钾、硫代硫酸钠中的一种或两种成分组成；光亮剂由胱氨酸、硫酸铜、丙炔鎓盐中的一种或多种成分组成；表面活性剂由十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、正辛基硫酸钠中的一种或多种成分组成。缓冲剂为醋酸钠。

表面活性剂可以加速工作镀液中氢气的排放，减少针孔的形成，从而减少镀层孔隙率；而光亮剂的加入可以使得镀层的表面全光亮，外观性能较好；两种成分的复合使用可消除镀层针孔的形成，降低镀层孔隙率，改善镀层性能，提高镀层的耐蚀性和装饰性。用络合剂、稳定剂、光亮剂、表面活性剂和缓冲剂多种物质复合形成本品的环保光亮型化学镀镍添加剂；在配制工作镀液时只需添加少量，在操作条件下即可自催化沉积出致密、光亮、均匀的镍磷二元合金镀层。

3.16.57　环保光亮型化学镀镍添加剂的产品应用和特性是什么？

（1）产品应用　主要应用于食品机械、模具、炊具、水暖阀门、缝制机械、汽车及摩托车配件、电子产品等。

（2）产品特性　环保光亮型化学镀镍添加剂不用有铅、镉等有毒重金属离子作为稳定剂、光亮剂。因此，添加该添加剂沉积出的镀层环保，可达到欧盟 ROHS 标准。

采用环保光亮型化学镀镍添加剂添加到配制的工作镀液中，不仅可自催化沉积出致

密、全光亮、均匀的镍磷二元合金镀层，而且添加到配制的工作镀液的深镀、均镀能力较强。

环保光亮型化学镀镍添加剂使用方便，添加量少，成本低，便于贮存和运输。采用环保光亮型化学镀镍添加剂可以减少镀层针孔的形成，降低镀层孔隙率，改善镀层性能，镀层外观达到全光亮，从而提高其耐蚀性和装饰性。环保光亮型化学镀镍添加剂改变了传统的化学镀镍液的销售模式，可在铁、铝、铜等表面镀覆。

3.16.58 环保型化学镀镍液光亮剂的原料配比是什么？

环保型化学镀镍液光亮剂的配比如表3-109所示。

表3-109 环保型化学镀镍光亮剂的配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号
萘-1,5-二磺酸	0.8	0.6	1	0.5
硫脲	0.15	0.12	0.1	0.15
硫酸亚铁铵	1.2	1.5	1	0.8
硫酸铜	1	1.2	1	1.5
柠檬酸	30	45	40	35
去离子水	加至1L			

3.16.59 环保型化学镀镍液补加液的原料配比是什么？

环保型化学镀镍液补加液的原料配比如表3-110、表3-111所示。

表3-110 环保型化学镀镍液补加液的原料配比（Ⅰ） （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号
硫酸亚铁胺	0.1	0.15	0.1	0.12
硫酸铜	4	4.2	4.5	4
柠檬酸	30	45	40	35
去离子水	加至1L			

表3-111 环保型化学镀镍液补加液的原料配比（Ⅱ） （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号
萘-1,5-二磺酸	0.8	0.6	1	0.5
硫脲	0.15	0.12	0.1	0.15
柠檬酸	30	45	40	35
去离子水	加至1L			

3.16.60 环保型化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？

原料各组分配比。光亮剂：萘-1,5-二磺酸0.5～1g，硫脲0.1～15g，硫酸亚铁铵0.8～1.5g，硫酸铜1～1.5g，柠檬酸30～45g，余量的水，补加液Ⅰ10～15mL，补加液Ⅱ10～15mL。

补加液Ⅰ（配比）包括硫酸亚铁铵0.1～0.15g，硫酸铜4～4.5g，柠檬酸30～45g，以及余量的去离子水。

补加液Ⅱ（配比）包括萘-1,5-二磺酸0.5～1g，硫脲0.1～0.15g，柠檬酸30～45g，以及余量的去离子水。

3.16.61　如何制备环保型化学镀镍光亮剂？

（1）光亮剂的配制　分别按上述配方称取萘-1,5-二磺酸、硫脲，置于容积为1L的容器中，加入去离子水；待完全溶解后，将硫酸亚铁铵、硫酸铜，溶解于上述溶液中；完全溶解后，加入柠檬酸，摇匀，补加去离子水至1L。

（2）补加液Ⅰ的配制　分别按上述配方取硫酸亚铁铵、硫酸铜置于容积为1L的容器中，加入去离子水；待完全溶解后，加入柠檬酸，摇匀，补加去离子水至1L。

（3）补加液Ⅱ的配制　分别按上述配方取萘-1,5-二磺酸、硫脲置于容积为1L的容器中，加入去离子水；待完全溶解后，加入柠檬酸、摇匀，补加去离子水至1L。

3.16.62　如何使用环保型化学镀镍光亮剂？

在化学镀镍液中的应用：在进行化学镀前，每升化学镀镍液添加上述光亮剂10～15mL，同时在每一个施镀周期，向每升化学镀镍液中各添加10～15mL的补加液Ⅰ和补加液Ⅱ。

含有该光亮剂的化学镀镍液在施镀时的装载量为0.5～2dm^2/L，优选1dm^2/L，施镀温度为85～92℃，使用中无需另外添加稳定剂。

3.16.63　环保型化学镀镍光亮剂的产品特性有哪些？

配方中不含铅、铬等重金属离子、无毒无害，对环境友好；萘-1,5-二磺酸主要起去极化抑制剂的作用；硫脲起去极化抑制剂、稳定剂的作用，且在适当浓度下能加快镀速；硫酸亚铁铵和硫酸铜作用是和镍发生共沉积；因为亚铁离子在酸性条件下才能稳定，柠檬酸即作为络合剂达到让光亮剂更稳定的效果，该光亮剂在反应用到化学镀镍液中并对工件施镀后，镀层光亮度达到或高于含$CdSO_4$光亮剂的光亮效果，且镀层致密无孔隙、硬度好；同时该光亮剂兼有稳定剂作用，在应用到化学镀镍液中时无需额外添加稳定剂。

3.16.64　碱性化学镀镍液的原料配比是什么？

碱性化学镀镍液的原料配比如表3-112所示。

表3-112　碱性化学镀镍液的原料配比　　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号	9号
硫酸镍	25	25	25	27	30	25	25	25	25
次亚磷酸钠	8	8	8	10	12	8	8	8	8
柠檬酸	50	70	80	70	70	70	70	70	70
氯化铵	30	30	30	20	40	30	30	30	20
十二烷基硫酸钠	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.003	0.003	0.005	0.005
水	加至1L								

3.16.65　如何制备碱性化学镀镍液？

1）将硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸、氯化铵、十二烷基硫酸钠分别用去离子水搅拌溶解，再将柠檬酸、氯化铵、十二烷基硫酸钠混合。

2）将已完全溶解的镍盐溶液，在不断搅拌下倒入含络合物步骤1）的混合溶液中。

3）将已经完全溶解的次磷酸钠溶液，在搅拌下，倒入步骤2）的溶液中。

4）将已溶解好的pH值调节剂边搅拌边加入步骤3）的溶液中，即得到镀液。

3.16.66　碱性化学镀镍液的产品应用和特性是什么?

（1）产品应用　本品主要应用于化学镀。在硅片上的镀液方法：将硅片完全浸入镀液中，在 60℃下施镀。

（2）产品特性　经过对中温条件下硅上直接镀镍进行了一系列的研究，得到了镀液稳定、镀层结合力较好、镀速较快的碱性镀液，综合考虑镀液稳定性、镀层结合力和镀速，提出的碱性镀液方法解决了硅片镀镍复杂的预处理问题，实现了无需预处理镀镍。

3.16.67　碱性化学镀镍复合光亮剂的原料配比是什么?

碱性化学镀镍复合光亮剂的原料配比如表 3-113 所示。

表 3-113　碱性化学镀镍复合光亮剂的原料配比　（单位：g）

原　料		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
初级光亮剂	糖精	10	20	10	5	15	8
	苯亚磺酸钠			10	10	5	8
次级光亮剂	1,4-丁炔二醇	5	10	6	8	10	7
	吡啶	20	40	25	30	35	30
	硫脲	0.5	1	0.6	0.8	1	0.6
辅助光亮剂	丙炔磺酸钠	0.5	2	0.8	1.2	1.6	1.8
	烯丙基磺酸钠	30	50	35	40	45	50
水		加至 1L					

3.16.68　碱性化学镀镍复合光亮剂各组分的作用是什么?

初级光亮剂的主要作用是使晶粒细化，减少镀层脆性，随添加量的增加，镀层拉应力降低并逐渐转移为压应力；初级光亮剂还能降低镀液对金属杂质敏感性的作用。由化学镀镍的电化学机理可知，镀件上存在阴极区，当初级光亮剂中的糖精和苯亚磺酸钠在镀件阴极区发生吸附，并发生反应，生成少量硫，硫与镍发生共沉积且相互作用，形成化合物，使得沉积层体积膨胀，而基底限制这种膨胀，则在沉积层产生一个压应力分布，抵消了沉积层中部分张应力，使镀层内应力降低。同时，初级光亮剂影响镍离子和沉积，提高镀液的分散能力，因而改变了镀镍层的物理性能，细化了金属结晶和改变了结晶面的取向。

次级光亮剂能使镀层产生明显的光泽，但同时带来镀层的张应力和脆性及对杂质的敏感性，通过与初级光亮剂的合理配合，能产生全光亮的镀层。次级光亮剂中 1,4-丁炔二醇能使镀层产生明显的白亮光泽，但整平性较差，通过与辅助光亮剂中的丙炔磺酸钠和烯丙基磺酸钠配合使用，能使整平性大大改善；吡啶本身有较好的光亮和整平性能，但为防止或减少漏镀，加入少量硫脲与之配合；硫脲能防止或减少漏镀，提高对重金属杂质的容忍能力，硫脲兼有稳定剂的作用，在一定范围内使镀液稳定，但超过一定用量，使镀速降低，故在化学镀镍液中用量较少。次级光亮剂通过吸附在催化表面的微阴极区，改变表面状态，使氢气易于析出，有利于结晶细致。

辅助光亮剂对镀层光亮仅起辅助作用，具有良好的分散作用，对改善镀层的覆盖能力、降低镀液对金属杂质的敏感性有利。

3.16.69　如何使用碱性化学镀镍复合光亮剂?

碱性化学镀镍复合光亮剂的使用方法：取 2～4mL 复合光亮剂缓慢加入 1L 化学镀镀液中，并用 5%～10%（质量分数）的氨水溶液调节 pH 值为 8～11；施镀温度为 40～80；将经过脱脂、酸洗、活化处理的零件浸入镀液中 10～150min，即可在零件表面获得光亮的镀镍层。

碱性化学镀镍复合光亮剂能显著提高镀层的光亮性和增加镀层的整平性，有助于降低镀层的孔隙率。出光快，分散能力好，能提高镀液稳定性，延长镀液寿命，光亮剂分解产物不影响镀液成分和镀件质量。镀层致密平整，表面应力低，韧性好。

3.16.70　金属表面化学镀镍液的产品应用和特性是什么?

（1）产品应用　主要应用于化学镀镍。金属表面化学镀镍方法具体包括以下步骤。

1）金属工件预处理：将金属工件进行除尘、脱脂、清洗及活化；金属工件为深孔/槽金属表面。

2）化学镀镍溶液预处理：将化学镀镍溶液用滤孔孔径为 0.05～1μm 的过滤器进行过滤，得到滤液。

3）化学镀镍：将步骤 1）预处理后的待镀镍金属工件浸入经步骤 2）预处理的滤液中进行化学镀镍，方法是使所述滤液以 0.3～1m/h 缓慢的通过金属工件的全部表面，制得镀镍金属工件。其中滤液的温度为 85～95℃；pH 值为 6.0～6.5。

另在化学镀镍的过程中可不断补加所述滤液。

（2）产品特性　能够保证在金属工件，尤其是含有深孔/槽的金属表面镀层厚度达到 130μm 以上；同时，该方法能防止金属工件表面因镍-磷合金沉积在复杂金属表面的气蚀现象，而且镀层均匀，表面光滑无毛刺等优点。

3.16.71　聚合物粉化学镀镍粗化液的配方及工艺条件是什么?

聚合物粉化学镀镍粗化液的配方及工艺条件如表 3-114 所示。

表 3-114　聚合物粉化学镀镍粗化液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	重铬酸钾	硫酸	磷酸(85%)	水	时间	温度
数据	30g	477mL	50mL	加至 1L	50min	65℃

3.16.72　聚合物粉化学镀镍敏化液的配方及工艺条件是什么?

聚合物粉化学镀镍液的敏化液的配方及工艺条件如表 3-115 所示。

表 3-115　聚合物粉化学镀镍敏化液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	氯化亚锡	盐酸	水	温度
数据	40g	100mL	加至 1L	室温

3.16.73　聚合物粉化学镀镍活化液的配方及工艺条件是什么?

聚合物粉化学镀镍活化液的配方及工艺条件如表 3-116 所示。

表 3-116　聚合物粉化学镀镍活化液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	氯化亚锡	盐酸	氯化钯	水	温度
含量及要求	15g	200mL	0.1g	加至 1L	室温

3.16.74 聚合物粉化学镀镍液的化学镀钴液原料配比是什么?

聚合物粉化学镀镍液的化学镀钴液原料配比如表3-117所示。

表3-117 聚合物粉化学镀镍液的化学镀钴液原料配比

原料	硫酸镍	亚磷酸钠	柠檬酸钠	氯化铵	水
含量	30g	20g	15g	45g	加至1L

3.16.75 聚合物粉化学镀镍液的制备方法和原料配比是什么?

（1）制备方法　分别溶解硫酸镍、柠檬酸钠、氯化铵和次亚磷酸钠。将氯化铵倒入硫酸镍溶液中，搅拌均匀后将溶液倒入柠檬酸钠溶液中。使用前加入还原剂次亚磷酸钠，最后稀释至所需体积，并用氨水调节pH值为8.5～9.5。

（2）原料配比　各组分配比为（g）：硫酸镍20～40，亚磷酸钠20～40，柠檬酸钠10～20，氯化铵40～50，水加至1L。

3.16.76 聚合物粉化学镀镍液的产品应用和特性是什么?

（1）产品应用　主要应用于化学镀镍。首先将聚合物粉经脱脂、粗化、敏化、活化等预处理后，进行化学镀镍。施镀温度为35～55℃，施镀时间为1.5～2.5h。

（2）产品特性　涉及的聚合物粉上化学镀镍配方及工艺，简单、方便、易于操作和控制，镀液稳定，不易变质，制备出的磁性聚合物粉技术参数令人满意。化学镀镍包覆磁粉的密度约为1.4g/cm^3。从包覆前后的SEM图可明显看出，聚合物粉包覆层致密，颗粒分散较好。经电子能谱仪测试镀层成分，镍包覆磁粉镍含量为86.86%（质量分数），钴含量为2.45%（质量分数），磷含量为5.41%（质量分数）。经X射线衍射仪测试证实磁性镀层在镀态下为晶态结构。

3.16.77 可再生的化学镀镍液的原料配比是什么?

可再生的化学镀镍液的原料配比如表3-118所示。

表3-118 可再生的化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	25	25	25	25	25
乳酸(88%)	50mL			33mL	
乙醇酸		60			36
苹果酸			18.5	15.5	15.5
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	15	15	15	15	15
稳定剂	5mL	6mL	6.5mL	5mL	5mL
水	加至1L				

3.16.78 可再生的化学镀镍液的产品应用有哪些?

可再生的化学镀镍液主要应用于化学镀镍。解决了化学镀镍溶液的再生利用难题，再生工艺简单实用，具体方法如下所述。

通过添加Ca（H_2PO_2）$_2$和Ca（HCO_3）$_2$，以除去镀液中HPO_3^{2-}和SO_4^{2-}，反应如下：



$$1.375Ca(H_2PO_2)_2 + NiSO_4 + 2.205Ca(HCO_3)_2 =$$



$$2.58CaHPO_3 + CaSO_4 + Ni + 0.17P + 1.495H_2 + 4.41CO_2 + 2.17H_2O$$

此为一般酸性化学镀镍的化学反应，磷含量约为8.24%（质量分数）；Ni 和 P 进入镀层，$CaHPO_3$ 和 $CaSO_4$ 经过滤除去，H_2 和 CO_2 气体排放，镀液中不会残留副产物，理论上可以有无限长的寿命。

$Ca(H_2PO_2)_2$ 以商品形式购买。$Ca(HCO_3)_2$ 用 $Ca(OH)_2$ 和 CO_2 制备：在一密闭反应釜内加入石灰乳和适量水，用二氧化碳高压钢瓶通入 CO_2，不断搅拌；当釜内 pH 值下降到 6 左右时，直接加入到化学镀镍溶液中。

把常用的砂芯过滤装置下腔做大，上部是砂芯过滤，下部是滤板过滤，内部套上滤袋；当腔内沉淀足够多时，关上进液阀和上部出液阀，通入高压空气，滤液流入镀槽，滤渣取出废弃。

为保证 Ca^{2+} 在过滤线路上反应完全，镀液中 HPO_3^{2-} 的浓度维持在 0.1～0.8mo1/L（相当0.5～3 个周期 HPO_3^{2-} 的含量），$Ca(H_2PO_2)_2$ 和 $Ca(HCO_3)_2$ 及 $NiSO_4$ 应缓慢连续加入。选用钙离子稳定常数较低的配位剂如乳酸、乙醇酸、苹果酸等作为镍离子的络合剂，以便 Ca^{2-} 全部生成沉淀。稳定剂和光亮剂可溶在 $NiSO_4$ 溶液中补加，pH 用 $Ca(OH)_2$溶液或稀 H_2SO_4 在加料槽中调整。

3.16.79　可再生的化学镀镍液的产品特性是什么？

可再生的化学镀镍液提供可再生的化学镀镍工艺，通过在化学镀镍溶液中使用乳酸、乙醇酸、苹果酸等低稳定常数络合剂，在反应釜里制备出 $Ca(HCO_3)_2$，并和 $Ca(H_2PO_2)_2$一起添加到镀液中生成 $CaHPO_3$ 和 $CaSO_4$ 沉淀，沉淀在加料槽中生成，在沉淀槽中滤除，使化学镀镍过程没有副产物积累，极大地延长了镀液的寿命，保证了镀层质量，使化学镀镍溶液的老化和排放问题得到了彻底解决。

3.16.80　铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？

铝合金表面化学镀镍液的原料配比如表 3-119 所示。

表 3-119　铝合金表面化学镀镍液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	原　　料	1 号	2 号
硫酸镍	26	80	醋酸钠	10	30
次磷酸钠	30	90	冰醋酸/mL	10	30
柠檬酸	26	80	水	加至 1L	

3.16.81　如何制备铝合金表面化学镀镍液？

1）按照 5∶6∶5∶2 的质量比称取硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸、醋酸钠，每 1g 醋酸钠量取 1mL 冰醋酸。

2）用蒸馏水溶解硫酸镍得到溶液 A，用蒸馏水溶解次磷酸钠得到溶液 B，用蒸馏水溶解柠檬酸得到溶液 C，用蒸馏水溶解醋酸钠并与醋酸混合得到溶液 D。

3）将溶液 D 和溶液 C 混合，得到溶液 E；搅拌，将 E 加入溶液 B 中得到溶液 F。

4）将溶液 F 边搅拌边加入到溶液 A 中，控制溶液中总用水量为硫酸镍质量的 40 倍。

5）用氢氧化钠溶液使步骤4）的混合溶液的pH值为4～5。

3.16.82　如何使用铝合金表面化学镀镍液？

1）在铝合金表面化学镀镍的废液中按照40g/L的比例加入氧化钙，形成亚磷酸钙沉淀。

2）向步骤1）中按照20g/L的比例加入乙酸钙。

3）过滤得到澄清溶液。

4）向步骤3）中，滴加1mol/L碳酸铵直至不再形成新的浑浊，之后，按照14g/L补加硫酸镍。

5）用真空泵抽滤去除微溶物，补加8～10g/L一水合次磷酸钠和5mL/L柠檬酸，用醋酸调至pH值为4～5。

经过对废镀液处理生成新的化学镀镍的镀液。

3.16.83　铝合金表面化学镀镍液的产品特性是什么？

铝合金表面化学镀镍镀液是采用硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸、醋酸钠以及醋酸配制成的，不含有铅、镉等重金属盐，避免了对环境的污染。使用该方法得到的镍磷镀层性能（如硬度、结合度、耐蚀性）可以和传统配方所镀的镀层一致。实现化学镀液的循环利用，让化学镀液始终保持初始状态，可延长化学镀镍液的使用寿命，减少排放污染。

3.16.84　铝基机箱化学镀镍液的原料配比是什么？

铝基机箱化学镀镍液的原料配比如表3-120所示。

表3-120　铝基机箱化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号
硫酸镍	200～300		
次亚磷酸钠		200～400	200～500
柠檬酸	50～100	50～200	100～150
琥珀酸	100	100～400	30～50
三乙醇胺		100～300	30～50
稳定剂溶液		200～300	50～100
pH值	3	12	12
水	加至1L		

3.16.85　如何制备铝基机箱化学镀镍液？

先分别将各种原料用适量纯水溶解，在不断搅拌下将溶解完的硫酸镍溶液倒入柠檬酸溶液中；然后将次亚磷酸钠溶液在剧烈搅拌下倒入硫酸镍和柠檬酸混合溶液中；再分别将珑拍酸溶液、三乙醇胺溶液、乙酸钠溶液和稳定剂溶液倒入硫酸镍、柠檬酸以及次亚磷酸钠混合溶液中，最后纯水稀释至计算体积，用氨水或氢氧化钠稀释溶液调整pH，经仔细过滤后即可使用。

3.16.86　铝及铝合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？

铝及铝合金表面化学镀镍液的原料配比如表3-121所示。

表 3-121 铝及铝合金表面化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
氯化镍	15			柠檬酸钠			95
硝酸镍		10		乳酸		90	
碳酸镍			40	硼酸			15
醋酸钠	112			去离子水	加至 1L		

3.16.87 铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的原料配比是什么？

铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的原料配比如表 3-122 所示。

表 3-122 铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的原料配比

原料	硫酸镍	酒石酸钠和柠檬酸钠	醋酸铵或硫酸铵	乙二胺和苯胺/mL	2-乙基己基磺酸钠	氢氟酸/mL	水
含量	30～50g	20～30g	20～30g	5g	1g	1～5g	加至 1L

3.16.88 铝及铝合金化学镀镍镀前浸镍液的产品特性是什么？

1）浸镍直镀工艺简单，比浸锌预镀工艺省掉了预镀工序，同时也省掉了预镀设备和预镀原材料。浸镍直镀成品率高，浸锌（锌合金）在中性、弱碱性镀液中预镀，由于浸锌层较松软，在镀液流动、搅动、产生气体冲击作用下，镀件边角、盲孔等处易产生漏镀，若镀件形状复杂，更易产生这种缺陷。

2）浸镍直镀使镀层与基体结合牢，均匀、致密。镀好成品，锉、锯不掉层，300℃热振试验不起泡，不脱皮。

3）浸镍直镀镍层耐蚀性好，如用相同两铝件分别浸镍和浸锌，然后在同一化学镀镍液中施镀 80min，镀层厚约为 20μm，再投入同一浓硝酸中退镍，浸锌镍件 4～5h 镀层脱皮或脱落，浸镍件 2～3 天也无脱皮现象。

4）浸镍层表面活性高，浸镍后施镀 1～2s 起镀，5min 内出光成品率 100%。

3.16.89 铝及铝合金化学镀镍液的原料配比是什么？

铝及铝合金化学镀镍的预处理活化液原料配比如表 3-123 所示。

表 3-123 铝及铝合金化学镀镍的预处理活化液原料配比 （单位：g）

原　料	1号	2号	3号	4号	5号
六水合硫酸镍	15	40	20	30	25
亚磷酸钠	5	15	7	12	15
柠檬酸钠	80	120	90	110	120
氯化铵	40	60	45	550	50
水	加至 1L				

铝及铝合金化学镀镍溶液的原料配比如表 3-124 所示。

表 3-124 铝及铝合金化学镀镍溶液的原料配比

原料	六水合硫酸镍	次亚磷酸钠	三水合醋酸钠	柠檬酸	水
含量	25g	27g	30g	18g	加至 1L

3.16.90 铝及铝合金化学镀镍液的产品特性是什么？

铝及铝合金化学镀镍的预处理活化液具有以下有益的效果：该预处理活化液不含有

其他金属离子，预处理活化后的铝及铝合金件上不会带有其他金属离子，就不会对后续工序中的化学镀镍溶液污染，延长了化学镀镍溶液的使用寿命；预处理活化液中没有剧毒品，不会对人身体造成危害，不会对生产环境造成污染。

预处理可以在铝及铝合金表面形成具有镀层金属生长活性的微薄镍，对后续的化学镀镍有良好的效果，可提高镀层结合力和耐蚀性，同时又能够简化工艺。

3.16.91 镁合金表面化学镀镍液的原料配比是什么？

镁合金表面化学镀镍液的原料配比如表3-125所示。

表3-125 镁合金表面化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	原料	1号	2号	3号
硫酸镍	30	32	35	缓冲剂乳酸钠	30	32	35
络合剂柠檬酸钠	25	27	30	润湿剂 OP-10	0.005	0.008	0.01
还原剂亚磷酸钠	30	32	35	去离子水	加至1L		
稳定剂甘氨乙酸	0.001	0.002	0.003				

3.16.92 如何使用镁合金表面化学镀镍液？

采用上述化学镀镍溶液进行镁合金表面化学镀镍的具体步骤如下：

1）表面阳极极化：将镁合金件表面进行抛光、打磨、脱脂，然后放入温度为80～90℃、pH值为5～6的上述化学镀镍溶液中，以待镀镁合金件为工作电极，即阳极，对阴极为不锈钢板，饱和甘汞电极为参比电极，施加－0.5～－0.7V的电位极化30～120s。

2）化学镀镍：撤去外加电压，对上述阳极极化的镁合金件直接在上述化学镀镍溶液中进行化学镀镍，施镀15～25min，得到致密光亮的镀层，镀层厚度为2～7μm。

3）水洗干燥：取出经过施镀的镁合金件，用去离子水冲洗、漂洗，并自然风干。

产品特性：不需经过传统方法中的铬酸浸渍和氢氟酸活化处理，以及硝酸和氟化钠钝化处理，减少了对环境的污染，降低了对操作人员的健康影响。

不需要经过浸锌或钝化处理，工艺简化，成本降低。

膜层均匀致密，抗冲击力强，耐蚀性好，具有良好光亮的外观。

3.16.93 镁合金表面化学镀液的原料配比是什么？

镁合金表面化学镀液的原料配比如表3-126所示。

表3-126 镁合金表面化学镀液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
硫酸镍	20	30	20	30	30	25
柠檬酸	5	8	4			
柠檬酸钠				25	20	7
次亚磷酸钠	20	30	35	20	20	15
氟化氢铵	10	10	10	10	10	10
硫脲	0.002	0.0025	0.003	0.002	0.002	0.002
十二烷基硫酸钠	0.0005	0.0006	0.0003	0.0005	0.0005	0.0005
水	加至1L					

注：1、2、3为中性，4、5、6为酸性化学镀液。

3.16.94 镁合金表面化学镀液的产品特性是什么?

将表面纳米化技术引入到镁合金化学镀前期处理中，显著提高了镁基体表面的活性，解决了镁合金难于起镀的问题。对于某些系列的镁合金甚至可以省去活化这一预处理步骤，并可以降低化学镀温度，做到节能的低温化学镀。

预处理液避免了采用六价铬及氰化物，极大地降低了对人体和环境的危害。

在化学镀过程中加了一道中性镀液中施镀的工序，减少了镀液对镁合金基体的腐蚀，并且改变了化学镀镍层的结构，有效地解决了化学镀镍高空隙率的问题。

制得的化学镀镍层微粒细小，膜层均匀致密，硬度高，耐磨性好，同时具有优良的耐蚀性，具有良好的金属外观。

3.16.95 镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液的原料配比是什么?

镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液的原料配比如表3-127所示。

表3-127 镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液的原料配比 （单位：g）

原料	$2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$	HF(40%)	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	$NH_4 \cdot HF_2$	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	水
含量	12	10	5	10	20	加至1L

3.16.96 如何使用镁合金化学镀镍缓蚀处理溶液?

1）机械预处理：对镁合金的表面进行机械打磨。

2）丙酮脱脂：用丙酮进行超声波清洗。

3）缓蚀处理：用含油酰肌氨酸和氢氧化钠的水溶液作为缓蚀处理溶液进行缓蚀处理。

4）稀酸酸洗：用稀酸溶液进行酸洗。

5）氢氟酸活化：用氢氟酸水溶液作为活化液进行活化。

6）化学镀镍。

每升缓蚀处理溶液中含有油酰肌氨酸0.2～20mL，氢氧化钠0.02～10g，余量为水。

在20～80℃的温度下，用缓蚀处理溶液处理2～60min，然后在30～120℃的温度下，烘干10～60min。

稀酸溶液为稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸中的一种或一种以上，其质量分数为0.1%～5%。

稀酸酸洗为用稀酸溶液在室温下酸洗5～30min。

每升活化液中含氢氟酸溶液50～380mL，余量为水，且氢氟酸溶液的质量分数为40%。

氢氟酸活化为用活化液在室温下活化10～30min。

该工艺所用缓蚀处理溶液以水为溶剂，每升缓蚀处理溶液中含有油酰肌氨酸0.2～20mL，氢氧化钠0.02～10g。

3.16.97 镁合金化学镀镍预处理活化液无铬钝化液的原料配比是什么?

镁合金化学镀镍预处理活化液无铬钝化液的原料配比如表3-128所示。

表3-128 镁合金化学镀镍预处理活化液无铬钝化液的原料配比（单位：g）

原料	1号	2号	原料	1号	2号
高锰酸钾	1	2	氟化氢铵	20	15
磷酸二氢铵	20	10	水	加至1L	

3.16.98 镁合金化学镀镍预处理活化液碱性化学镀镍溶液的原料配比是什么？

镁合金化学镀镍预处理活化液碱性化学镀镍溶液原料配比如表3-129所示。

表3-129 镁合金化学镀镍预处理活化液碱性化学镀镍溶液原料配比（单位：g）

原料	硫酸镍	柠檬酸钠	次磷酸钠	氯化钾	水
含量	30	25	30	10	加至1L

3.16.99 镁合金化学镀镍预处理活化液酸性化学镀镍溶液的原料配比是什么？

镁合金化学镀镍预处理活化液酸性化学镀镍溶液原料配比如表3-130所示。

表3-130 镁合金化学镀镍预处理活化液酸性化学镀镍溶液原料配比（单位：g）

原料	硫酸镍	柠檬酸钠	醋酸钠	次磷酸钠	氯化钾	水
含量	30	15	20	30	10	加至1L

3.16.100 如何制备镁合金化学镀镍预处理活化液？

（1）无铬钝化液的制备 取高锰酸钾、磷酸二氢铵、氟化氢铵，用少量水溶解，然后混合稀释至1L，即得无铬钝化溶液，用氨水及磷酸将pH值调至3.5。

（2）碱性化学镀镍溶液的制备 取硫酸镍、柠檬酸钠、次磷酸钠、氯化钾分别用少量水溶解，再混合稀释至1L，即为碱性化学镀镍溶液，用浓氨水将pH值调至8.5～9。

（3）酸性化学镀镍溶液的制备 取硫酸镍、柠檬酸钠、醋酸钠、次磷酸钠、氯化钾分别用少量水溶解，再混合稀释至1L，即为酸性化学镀镍溶液，用氨水及磷酸将pH值调至5.5～6。

3.16.101 如何使用无铬钝化溶液进行镁合金表面镀镍预处理？

无铬钝化溶液进行镁合金表面镀镍预处理工艺包括以下工艺步骤。

1）先将表面清洁的镁合金部件放入0.5%～5%（质量分数）的氢氧化钠溶液中处理1～10min，其工作温度为20～80℃，然后采用超声波或水洗净。

2）再在0.5%～5%（质量分数）的草酸中浸0.5～5min，其工作温度为20～60℃，然后用超声波或水洗净。

3）将上述处理后的镁合金部件浸渍于用氨水及磷酸调至pH值为2～7的本品无铬钝化溶液中，进行钝化10～120s，然后用超声波或水洗净。

4）最后即可将上述处理后的镁合金部件进行化学镀镍，然后用超声波或水洗净再烘干。

3.16.102 镁合金化学镀镍液的原料配比是什么？

镁合金化学镀镍液的原料配比如表 3-131 ~ 表 3-133 所示。

表 3-131 镁合金化学预镀镍的原料配比 （单位：g）

原料	碱式碳酸镍	次亚磷酸钠	柠檬酸	氢氟酸	硫脲	氨水	水
含量	6 ~ 12	6 ~ 20	20 ~ 24	12 ~ 18mL	0.0002 ~ 0.001	适量	加至 1L

表 3-132 镁合金化学镀铜的原料配比 （单位：g）

原料	硫酸铜	甲醛	EDTA · 2Na	水
含量	8 ~ 16	4 ~ 16	20 ~ 24	加至 1L

表 3-133 镁合金化学镀镍的原料配比 （单位：g）

原料	硫酸镍	次亚磷酸钠	柠檬酸钠	水
含量	10 ~ 30	6 ~ 30	8 ~ 30	加至 1L

3.16.103 如何使用镁合金化学镀镍液？

1）预处理：对待镀镁合金件进行除尘、脱脂处理。

2）表面喷砂：喷砂气压为 0.03 ~ 0.07MPa，砂砾采用 80 ~ 200 目的棕钢玉砂、白钢玉砂、铁砂或玻璃珠砂中的一种。

3）超声波清洗 1 ~ 10min。

4）酸洗：采用 0.5% ~ 2%（质量分数）的硫酸、硝酸或盐酸溶液，在温度 10 ~ 70℃下处理 0.1 ~ 10min。

5）超声波清洗 1 ~ 10min。

6）活化：采用 10 ~ 300mL/L 的 40%（质量分数）氢氟酸活化 1 ~ 5min。

7）化学预镀镍：采用对镁合金低腐蚀性配方的电镀液进行镀镍打底。镀镍工艺条件：控制温度为 75 ~ 85℃，pH 值为 6.5 ~ 8.0，浸泡时间为 10 ~ 20min，随后水洗并烘干。

8）化学镀铜：将烘烤干化后镁合金件，浸入化学镀铜溶液中进行镀铜处理，控制条件为温度 40 ~ 48℃，pH 值为 12.4 ~ 12.8，浸泡时间 5 ~ 10min，后进行水冲洗并用去离子水漂洗。

9）化学镀镍：将经过预处理的镁合金件在温度为 40 ~ 55℃下浸入化学镀镍溶液中，处理 10 ~ 40min。

10）将镀件水洗后在 50 ~ 80℃下烘烤 20 ~ 30min。

3.16.104 镁合金化学镀镍液的产品特性有哪些？

镁合金化学镀镍液在传统的化学镀镍预处理中增加了一道镀铜工序，改变了传统化学镀镍层的结构，有效解决了化学镀镍高空隙率的问题，提高了镀层对镁合金基材的保护。

采用上述处理方法，不需经过传统电镀方法中的铬酸浸渍和氢氟酸活化处理，减少了对环境的污染及降低了对操作人员的健康影响。不经过浸锌处理，简化了传统的镁合金化学镀镍的工艺，降低了成本。

制得化学镀镍层的膜层均匀致密，抗冲击力强，耐蚀性好，具有良好的金属外观。

3.16.105 镁合金硫酸镍主盐镀液的原料配比是什么?

镁合金硫酸镍主盐镀液的原料配比如表3-134所示。

表3-134 镁合金硫酸镍主盐镀液的原料配比 （单位：g）

原 料	1号	2号	3号	原 料	1号	2号	3号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	20	30	15	乳酸		30	
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	2.5			醋酸			20
氟化钾		25		NH_4HF_2	10		
氟化钠			15	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	20		
氟化锂			10	$NH_3 \cdot H_2O$/mL	30		40
HF(40%)	12mL			硫脲	0.001	0.002	0.0005
次亚磷酸钠		30	20	水	加至1L		

3.16.106 如何使用以硫酸镍为主盐的镀液对镁合金进行化学镀?

1. 化学镀镍预处理

在镁合金化学镀镍前，需要进行表面脱脂、酸洗除锈、活化、浸锌等处理，以提高化学镀镍层的结合力。

1）表面脱脂：镁合金表面的脱脂工艺同其他材质的处理方法基本相同，可采用丙酮或三氯乙烯有机溶剂超声波清洗脱脂、碱洗除脂。

2）酸洗：酸洗的目的是除去表面的氧化物、松散附着的冷加工金属和已嵌入表面的污垢（氧化物、嵌入的砂、钝化膜和烧焦的润滑油等），使其裸露出镁合金金属基体来。在选择酸洗处理液时，必须考虑污物的种类、镁合金的类型，以及允许的尺寸公差和表面要求。如果镁合金产品裸露或涂一层透明涂层后使用，通常采用硝酸铁、醋酸—硝酸盐或磷酸盐洗液处理，这类处理可获得良好的耐蚀性及美丽的外观。单就改善耐蚀性能而言，硝酸铁和磷酸酸洗工艺的效果更好。

3）活化：活化的目的在于进一步去除试样表面的氧化物和从酸洗液中带来的含铬化合物，并使镁合金表面产生一层氟化镁膜。这层氟化镁膜能有效阻止镀液的腐蚀，避免形成的化学镀镍不利的腐蚀产物。

采用浓度较高的氢氟酸活化工艺，不仅可以去除酸洗后沉积在基体表面的含铬化合物，而且还可以在基体表面形成一层氟化物膜。镍可在活化后形成的氟化物膜层下面形核，氟化镁膜能够保护镁基体免受镀液的强烈腐蚀，同时也能阻止基体在化学镀镍过程中过多的溶解和置换沉积，降低镁基体与镍磷合金的紧密结合。采用磷酸—氟化氢铵活化虽然较安全，由于氟化膜的形成不致密，得到的镀层与镁合金基体的结合力较差。氢氟酸活化工艺，其施镀操作平台宽，易于操作。而磷酸—氟化氢铵的活化工艺使化学镀镍的施镀平台减小，但其环保性能好。采用碱性活化取代酸性活化，使得镁合金表面在活化过程中腐蚀的程度大大降低，在pH值大于12的碱性溶液中活化，镁合金不被腐蚀。在活化过程中，通过搅拌活化液，使得镀件的表面活化均匀。

4）浸锌：镁是一种非常活泼的金属，电极电势很负（$E^{\ominus}=-2.36V$），与镍的电极电势（$E^{\ominus}=-0.25V$）相差较大，镍不易在镁表面直接沉积，在镁的镍之间添加一

层锌（$E^{\ominus} = -0.76V$），更有利于沉积金属镍。

已有技术为一次浸锌，但选用本品使用的二次浸锌，可使浸上的锌层更加均匀，镀镍更加致密，所镀镍层比一次浸锌得到的镀层耐蚀性更好。

2. 镀浴

将经上述处理过的工件浸入硫酸镍主盐配制的化学镀液中，镀液 pH 值以 3～7 为宜，优选的 pH 值为 4.0～5.5，可用 25%（质量分数）氨水调节 pH 值；施镀温度为 70～98℃，优选温度为 80～95℃，此时其镀层致密，耐蚀性最好；镀浴时间为 0.5～4.0h，优选时间为 1.0～2h。

3. 镀层钝化与封孔

化学镀镍的后处理是镀层钝化与封孔，可提高镀层在空气或含硫化合物的工业大气中的防变色能力，提高镀层抗中性盐雾能力。

3.16.107　镁合金无氰镀铜化学镀镍液的原料配比是什么？

镁合金无氰镀铜化学镀镍液的原料配比如表 3-135 所示。

表 3-135　镁合金无氰镀铜化学镀镍液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	原　　料	1 号	2 号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	20		氟化锂		3
醋酸镍		15	HF(40%)	12mL	
还原剂次亚磷酸钠		30	NH_4HF_2	10	
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	5		$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	
配合剂柠檬酸三钠		2.5	$NH_3 \cdot H_2O$	30mL	
乳酸		10	稳定剂硫脲	0.001	0.0005
缓蚀剂氟化钾		5	水	加至 1L	

3.16.108　镁合金无氰镀铜化学镀镍工艺有哪些步骤？

1. 镀前处理

在镁合金镀镍前，需要进行表面脱脂、酸洗除锈、活化、浸锌等处理过程，以提高镀层的结合力。

1）表面脱脂：同其他材质的脱脂方法基本相同，可采用众所周知的丙酮或三氯乙烯有机溶剂超声波脱脂及碱洗除脂工艺。

根据镁合金的不同类型，先取一种碱洗液工艺，清洗时间则应与镁合金表面污染程度有关。

还可以采用阴极电解脱脂：$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 5～10g/L，$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 10～20g/L，Na_2SiO_3 3g/L，温度为 60℃，电流密度为 7～10A/dm^2。

2）酸洗：酸洗的目的是除去工件表面的氧化物，松散附着的冷加工金属和已嵌入表面的污垢（氧化物、嵌入的砂、钝化膜和烧焦的润滑油等），使其裸露出镁合金金属基体来。

3）活化：活化的目的在于进一步去除工件表面的氧化物和从酸洗液中带来的含铬化合物，并使镁合金表面产生一层氟化镁膜。这层不完整的氟化镁膜能有效阻止镀液腐蚀形成腐蚀产物使施镀困难。

4）浸锌：镁是一种非常活泼的金属，电极电势很负（$E^{\ominus}=-2.36V$），与镍的电极电势（$E^{\ominus}=-0.25V$）相差较大，镍不易在镁表面直接沉积，在镁的镍之间添加一层锌（$E^{\ominus}=-0.76V$），更有利于沉积金属镍。

2. 无氰预镀铜

无氰镀铜打底的镀液为焦磷酸铜20～80g/L，优选30～60g/L；焦磷酸钠或焦磷酸钾60～320g/L或柠檬酸三钠60～250g/L，酒石酸钾钠5～20g/L，HEDP 60～250g/L，乙二胺60～250g/L中的一种或几种的复合物；二氟化氢铵5～20g/L或氟化钠5～20g/L，或氟化钾5～20g/L或氟化锂5～20g/L其中的一种或几种的复合物；碳酸氢钠或氨水调节pH为8.0～10。阴极电流密度：初始电流密度为1～6A/dm^2，时间为1～5min；工作电流密度为0.5～3A/dm^2，时间为15～30min。

3. 化学镀镍

在预镀铜的镁合金表面进行化学镀镍，可用$NH_3 \cdot H_2O$（质量分数为25%）调节镀液的pH值至4.0～7.0，将工件浸入镀液中，施镀温度为70～98℃，镀浴时间为1～4h。

4. 钝化、封孔

钝化与封孔可提高镀层在空气或含硫化合物的工业大气中的防变色能力，提高镀层抗中性盐雾能力。钝化与封孔工艺：镀后处理钝化液为CrO_3 2.5～5g/L，$K_2Cr_2O_7$ 100～200g/L；温度为90～100℃，时间为10～15min。热风干后，在无尘埃、有热空气循环、温度分布均匀的热处理炉中200～300℃下热处理1～3h；或化学镀镍后从镀液中取出镀件后立即在热的弱碱性氨水或10～40g/L磷酸钠溶液或10～40g/L硅酸钠溶液中或在5～40g/L的环氧树脂胶粘剂（环氧树脂与乙二胺体积比为10∶1的混合物）水溶液中浸渍3～10min后，取出晾干或120～200℃烘干。

3.16.109 镁合金无氰镀铜酸性镀铜—镀三镍—电镀铬工艺有哪些步骤？

镀前处理（超声波清洗—碱洗—酸洗—活化—浸锌—活化液退除—二次浸锌）和无氰预镀铜两步与化学镀镍的步骤相同。

酸性镀铜—镀三镍—电镀铬工艺：经过无氰预镀铜的镀件按照如下的工序进行：酸性镀铜—半光镍—高硫镍—光亮镍—镀铬。各步骤的镀液组成及操作条件如下：

（1）酸性镀铜 酸性光亮镀铜工艺溶液及操作步骤如下：硫酸铜200～220g/L，硫酸（密度为1.84g/L）30～40mL/L，氯离子80～150mg/L，开缸剂5～10mL/L，填平剂0.4～0.6mL/L，光亮剂0.4～0.6mL/L。温度为20～30℃，阴极电流密度为1～6A/dm^2，阳极电流密度为0.5～2.5A/dm^2，阳极磷铜角（质量分数为0.03%～0.06%）。空气搅拌，连续过滤，镀浴时间为20～30min。

（2）半光镍 硫酸镍265～375g/L，氯化镍38～53g/L，硼酸38～50g/L，开缸剂3～6mL/L，填平剂0.25～1.0mL/L，辅助剂根据镀层电位需要，湿润剂1～3mL/L。温度为50～70℃，pH值为3.6～4.0，阴极电流密度为5.4A/dm^2。打气搅拌，连续过滤，镀浴时间为10～30min。

（3）高硫镍 硫酸镍240～360g/L，氯化镍60～120g/L，硼酸35～40g/L，添加剂3.5～7.5mL/L，湿润剂1～5mL/L。温度为50℃，pH值为2.5，阴极电流密度为3.2A/

dm^2。机械搅拌，连续过滤，镀浴时间为1.5～2min。

（4）光亮镍　硫酸镍250～325g/L，氯化镍50～70g/L，硼酸40～55g/L，主光剂1mL/L，柔软剂10mL/L，辅助剂4mL/L，湿润剂（Y-19）1.5mL/L，总镍量75g/L，氯离子15g/L。温度为55℃，pH值为4.5，阴极电流密度为5A/dm^2。打气搅拌，连续过滤，镀浴时间为10～35min。

（5）镀铬　铬酐220～260g/L，硫酸1.0～1.2g/L，三价铬1.5～3.0g/L，添加剂A1mL/L，添加剂B5mL/L。温度为40℃，阴极电流密度为15A/dm^2，镀浴时间为2～5min。

3.16.110　镁合金无氰镀铜化学镀镍液的产品特性是什么？

采用本品的无氰镀铜打底工艺，进行化学镀镍和酸性镀铜-电镀三镍-镀铬，两种工艺均能获得结合力强的金属涂层，镀膜厚度均匀，耐蚀性高。金属涂层具有良好的导电、导热和防电磁干扰能力，避免了氰化镀铜打底造成环境被严重污染的后果，是一种环保工艺。本品工艺中使用的原料，价格便宜，生产成本低廉，经济效益明显提高。本品的金属涂覆工艺简单，溶液的成分少，易于控制，工艺稳定，适用于各种镁合金的化学镀镍和电镀工业化生产。

3.16.111　采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比是什么？

采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比如表3-136所示。

表3-136　采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	4号
硫酸镍	20	30	25	20
亚磷酸钠	20	30	25	20
柠檬酸	5	7.5	6	7
乳酸	5mL	7.5mL	5mL	7mL
氢氟酸	5mL		5mL	10mL
醋酸铅	0.0005		0.0001	0.0001
氟化氢铵		15	10	5
糖精钠		2		0.1
聚乙二醇		0.0005		0.0001
硫脲	0.0005		0.0001	0.0001
水	加至1L			

3.16.112　采用硫酸镍的镁及镁合金化学镀镍液的特性是什么？

使用硫酸镍替代碱式碳酸镍，大幅降低化学镀成本，且提高镀液配置效率，提高工效，无需使用高浓度的氢氟酸，减少对人和环境的毒害。

使用柠檬酸和乳酸的复合络合剂，能使化学镀镀速保持恒定，降低初始沉积速度，提高镀层表面质量，且对镀液具有优良的缓冲作用，有效保持镀液pH值在5.8～6.2。

使用添加剂可使镀液保持稳定，在化学镀过程中不发生分解，且可得到光亮的镀层表面。

使用镀液得到的化学镀层结合力良好，耐蚀性优良，表面外观光亮。

化学镀镍层厚度为13～18μm，镀层磷含量为9.5%～10.2%（质量分数），镀层镀

态硬度均值为 425HV，镀态镀层可作为产品的最终表面使用。

3.16.113　采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比是什么?

采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比如表 3-137 所示。

表 3-137　采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
氯化镍	40	20	55	40	35	45
柠檬酸	20	10	30	20	16	24
氟化氢铵	45	20	30		40	
氟化铵			30	60		50
次亚磷酸钠	25	15	45	25	20	30
硫脲	0.001	0.0005	0.0015	0.001	0.0008	0.0011
十二烷基磺酸钠	0.3	0.1	0.5	0.3	0.2	0.4
去离子水或蒸馏水	加至 1L					

3.16.114　采用氯化镍的镁及镁合金化学镀镍液的特性是什么?

镀液使用氯化镍取代碱式碳酸镍作为镍盐引入，使得镁合金化学镀成本大大降低，而且镀液的配制大大简化。镀液配制过程中不需要氢氟酸，避免了环境污染。利用得到的镀层可以作为镁及镁合金单独的保护层，也可以作为普通电镀层的基底。

3.16.115　室温非水体系化学镀镍液的原料配比是什么?

室温非水体系化学镀镍液的原料配比如表 3-138 所示。

表 3-138　室温非水体系化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号
主盐	10	100	30	80
络合剂	2	10	3	7
还原剂	10	50	15	45
pH 值调节剂	0.3	5	2	4.5
水	加至 1L			

3.16.116　室温非水体系化学镀镍液各组分的作用是什么?

1）各组分配比为（g）：主盐 10～100，络合剂 2～10，还原剂 10～50，pH 调节剂 0.3～5，水加至 1L。

2）主盐为镍盐，主要为可溶于有机溶剂的氯化镍、硫酸镍、硝酸镍、醋酸镍等。络合剂为易溶于有机溶剂并可以有效地与金属离子络合的物质，如柠檬酸、聚乙二醇、乙二胺四乙酸等，可以使用一种或多种混合使用。

还原剂是指在反应过程中为金属离子还原成金属单质提供电子的物质，而且可以很好地溶解于有机溶剂，常用的是二氨基硼烷类化合物，最常见的是二甲基氨硼烷（DMAB）等。

pH 调节剂为通过其浓度的变化来改变体系的酸度，以调节反应的速率和镀层质量，通常以可溶于有机溶剂且不和溶剂反应为前提条件，并可以有效地改变体系 pH 变化。本品用了碱性较强的氢氧化钾、氢氧化钠等无机强碱为 pH 调节剂，并取得了较好的效果。

3.16.117　如何使用室温非水体系化学镀镍液？

1）基体的预处理：基体按常规的化学镀方法经抛光→脱脂→活化→预镀处理→丙酮冲洗→自然风干处理即可。

2）基体预镀：称取一定量的氯化钯，用乙醇完全溶解后制成浓度为0.1～1g/L的氯化钯胶体预镀液，将处理后的基体放到预镀液中预镀后取出用丙酮冲洗干净备用。

3）施镀：将处理后的基体放到镀液中，在室温条件下放置施镀，施镀温度最好为15～35℃，施镀时间为0.1～24h。

4）镀层的后处理：取出施镀后的基体，视基体性质用丙酮或水将表面有机溶剂冲洗干净，自然晾干即可完成。

上述所用的药品均经脱水处理，有机溶剂需用4A的分子筛活化除水，固体药品应在真空烘箱中脱去结晶水。上述所说的有机溶剂有甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等有机物，它们可单独使用，也可混合使用。

本品不仅集中了水体系中化学镀和有机体系、熔盐体系电镀镍的优点，还克服了各种因素对镀层性质的影响，是一种应用更广、效果更好、能耗更低、可以重复利用的镍薄膜制备方法，特别是为软磁材料及软磁合金复合材料的广泛应用提供了平台。

3.16.118　酸性化学镀镍复合光亮剂的原料配比是什么？

酸性化学镀镍复合光亮剂的原料配比如表3-139所示。

表3-139　酸性化学镀镍复合光亮剂的原料配比　（单位：g）

原料		1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
初级光亮剂	苯亚磺酸钠	1	15					1	15
	苯磺酸			1	15				
	糖精					1	15		
次级光亮剂	香豆素	1	10	1	10	1	10		
	吡啶							1	10
	硫脲	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
辅助光亮剂	烯丙基磺酸钠	10	150	10	150	10	150	10	150

3.16.119　酸性化学镀镍复合光亮剂各组分的作用是什么？

初级光亮剂的主要作用是使晶粒细化，减少镀层脆性，随添加量的增加，镀层拉应力降低并逐渐转移为压应力；初级光亮剂还能降低镀液对金属杂质敏感性的作用。初级光亮剂作用机理是它的加入细化了金属结晶和改变了结晶面的取向，且能够改善镀液的分散能力，这些有机分子或微粒子在结晶中夹杂，会产生出压应力。

次级光亮剂能使镀层产生明显的光泽，但同时带来镀层的张应力及对杂质的敏感性，通过与初级光亮剂的合理配合，能产生全光亮的镀层。次级光亮剂中硫脲能防止或减少漏镀，提高对重金属杂质的容忍能力，硫脲兼有稳定剂的作用，在一定范围内使镀液稳定，但超过一定用量，使镀速降低，故在化学镀镍液中含量不超过0.001质量份。次级光亮剂通过吸附在催化表面的微阴极区，改变表面状态，使氢气易于析出，有利于结晶细致。

辅助光亮剂对镀层光亮仅起辅助作用，具有良好的分散作用，对改善镀层的覆盖能

力，降低镀液对金属杂质的敏感性有利。

3.16.120　酸性化学镀镍液的原料配比是什么?

酸性化学镀镍液的原料配比如表 3-140 所示。

表 3-140　酸性化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	原　　料	1 号	2 号
硫酸镍	25	30	醋酸铅	0.002	
次亚磷酸钠	25	15	硫脲		0.002
乙酸钠	25	40	水	加至 1L	

3.16.121　酸性化学镀镍液的产品特性是什么?

化学镀镍溶液的成分简单，配制方便，成本较低，浓度可在较大范围内变化，稳定性好，配制后可长期存放，施镀过程不用加温，无酸雾放出，工作环境好，且不论零件大小操作都十分方便，耗能低，效率高，可在施镀过程中用高浓度、高 pH 的浓缩添加液随时滴注调整镀液的 pH 和镀液的成分而不必担心镀液的自发分解，这样就使得化学镀批量生产过程成为一个连续不间断的无需严格监控的安全生产过程，直至镀液中的副产物如亚磷酸根等积累至饱和状态。另外，镀液中零件的负载量即每升镀液中被镀零件的表面积可不受任何限制，而高温镀液消耗过快需要频繁的降温过滤，则容易使镀液发生分解，或因镀液消耗过快需要频繁的降温过滤调整成分，反而使生产率大为降低。当本品的镀液作为一次性（即一次镀后不再调整成分而将废液丢弃）镀液使用时，可在较高负载量的情况下一次性长时间施镀使施镀液中的有效成分接近耗尽，施镀过程无需进行工艺监控。若为了加速耗尽过程，可在施镀后期对镀液施以加温处理，因这时反应离子浓度已较稀薄，一不会发生分解或局部沉积等传统酸性高温施镀工艺中易出现的现象，所以加温的方式可以是各种高效率的直接加热方式，以这种一次性施镀方式利用本品可获得最佳的质量重现性效果。利用本品可在钢铁等金属零件表面镀覆工程镀层，又可用于在低软化点材料如塑料等表面镀覆功能性镀层。获得的化学镀镍层均匀光亮、平滑致密、结合力强，镀层为磷含量为 5% ~11% （质量分数）的非晶态镍磷合金，具有与高温酸性化学镀镍方法所获得镀层相同的性能，也可施以各种后继热处理工艺改善镀层的性能。

3.16.122　钛合金化学镀厚镍镀液的原料配比是什么?

钛合金化学镀厚镍镀液的原料配比如表 3-141 所示。

表 3-141　钛合金化学镀厚镍镀液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	原　　料	1 号	2 号
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	27	30	柠檬酸		6
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	32	32	十二烷基硫酸钠		0.05
$NaAc \cdot 3H_2O$	15	17	Pb^{2+}	0.01	0.01
$C_3H_6O_3$(85% ~90%)	26mL	20mL	蒸馏水	加至 1L	

3.16.123　如何进行钛合金化学镀镍?

钛合金进行化学镀镍时，工艺流程为：化学脱脂→热、冷水洗→除膜→冷水洗→活

化→冷水洗→预镀镍→冷水洗→化学镀镍→冷水洗→干燥→检查。其中热、冷水洗需先用热水冲洗零件，以防止零件表面有残余脱脂液，最后用冷水冲洗。

除膜工序经过除膜、冲洗后，零件有明亮的金属光泽。

零件活化后，表面形成一层灰色的膜层，个别材料零件表面会形成黑色的膜层，属正常现象。

化学镀镍工序配制镀液采用蒸馏水，以减少杂质的影响，槽液装载量按每升溶液镀 1～2dm^2 的面积计算。施镀过程中，可用洁净的压缩空气搅拌槽液。镀镍时，要随零件镀一试样，以确定厚度，化学镀厚镍可采用补充添加液的方法来延长施镀时间以达到要求的厚度。

添加液 A：硫酸镍 200g/L，乙酸钠 2g/L，乳酸（质量分数为 85%～90%）25mL/L；添加液 B：次磷酸钠 250g/L，乙酸铅 2mg/L。

分别配制 A、B 两种添加液，单独存放。

为达到较厚镍层厚度和保证稳定的沉积速度，应在施镀进行 1.5～3.5h 后分别补充镀液，按照每升化学镀镍溶液加入 35mL A 和 35mL B 液，在烧杯中将 A、B 添加液混合，加热至工作温度时缓慢加入槽液中。

通过补充添加液，可使镀液沉积速度稳定在 14～17μm/h。

干燥时需用热的空气吹干。

3.16.124　钛合金化学镀镍预处理液的原料配比是什么？

钛合金化学镀镍预处理液的原料配比如表 3-142 所示。

表 3-142　钛合金化学镀镍预处理液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
六水合硫酸镍或硫酸镍	25	30	30	硼酸	10	10	10
次亚磷酸钠	20	35	30	水	加至 1L		
乳酸	25mL	25mL	25mL				

3.16.125　碳纤维的化学镀镍液的原料配比是什么？

碳纤维的化学镀镍液的原料配比如表 3-143 所示。

表 3-143　碳纤维的化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
六水合硫酸镍	28	40	20	柠檬酸钠	15	30	10
次亚磷酸钠	26	40	20	去离子水	加至 1L		
焦磷酸钠	26	40	20				

3.16.126　如何制备碳纤维的化学镀镍液？

（1）粗化处理液的制备　在去离子水中加入氢氧化钠，搅拌均匀即可。

（2）敏化处理液的制备　在去离子水中加入氯化亚锡，搅拌均匀即可。

（3）活化处理液的制备　在去离子水中加入硝酸银、氢氧化钠、氨水，搅拌均匀即可。

（4）还原处理液的制备　在去离子水中加入次磷酸钠，搅拌均匀即可。

（5）化学镀液的制备　将各组分溶于去离子水中，搅拌均匀，添加氨水，调节镀液 pH 值为9.5～10.5，获得化学镀液。

3.16.127　如何使用碳纤维的化学镀镍液?

1. 对基体的预处理

1）去胶工艺：将碳纤维先用马弗炉高温灼烧去胶。去胶条件：温度200～500℃，时间5～30min。

2）脱脂工艺：将步骤1）中得到的碳纤维加入脱脂处理液无水乙醇中，在室温、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应30～60min后制得第一反应液；将第一反应液进行水洗获得第一产物，水洗条件为在室温条件下，将第一反应液用去离子水稀释，在每100mL第一反应液中加入800～1000mL去离子水进行稀释；沉降60～90min后将上层清液去除，重复2～3次后获得第一产物。

3）粗化工艺：将第一产物加入粗化处理液中，在室温、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应20～60min后制得第二反应液；将第二反应液进行抽滤获得第二产物，抽滤条件为在室温条件下，调节抽滤真空仪器的真空度为－0.1MPa，抽滤时间5～10min后获得第二产物。

4）敏化工艺；将第二产物加入敏化处理液中，在室温、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应20～60min后制得第三反应液；将第三反应液进行抽滤获得第三产物，抽滤条件为在室温条件下，调节抽滤真空仪器的真空度为－0.1MPa，抽滤时间5～10min后获得第三产物。

5）活化工艺：将第三产物加入活化处理液中，在室温、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应30～180min后制得第四反应液；将第四反应液进行抽滤获得第四产物，抽滤条件为在室温条件下，调节抽滤真空仪器的真空度为－0.1MPa，抽滤时间5～10min后获得第四产物。

6）还原条件：在室温、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应4～6min后制得第五反应液；将第五反应液进行抽滤获得第五产物，抽滤条件为在室温条件下，调节抽滤真空仪器的真空度为－0.1MPa，抽滤时间5～10min后获得第五产物；将第五产物放入干燥箱中，在90℃的条件下干燥5h后，制得第六产物。

2. 化学镀处理

将第六产物放入化学镀液中，在温度70～90℃、功率500W的条件下，磁力搅拌分散反应60～120min后，静置3～5min制得第六反应液；将第六反应液进行抽滤获得第七产物，抽滤条件：在室温条件下，调节抽滤真空仪器的真空度为－0.1MPa，抽滤时间5～10min后获得第七产物；将第七产物放入干燥箱中，在90～110℃的条件下干燥4～5h后，制得第八产物，即在碳纤维表面包覆一层金属镍，完成对碳纤维的化学镀镍。

3.16.128　提高黏结钕-铁-硼永磁体机械强度的化学镀镍工艺过程是什么?

1）黏结磁体毛坯检验，检查磁体毛坯边缘是否有毛刺等缺陷。

2）黏结磁体表面脱脂，以得到均匀致密的镀层。

3）脱脂，清除倒角设备可清除磁体表面附着的油污。

4）超声清洗30～60s。

5）在1%～3%（质量分数）盐酸溶液进行表面活化。

6）采用化学镀铜进行表面封孔。

7）镀镍。

8）化学镀镍。

3.16.129　添加镱的化学镀镍液的原料配比是什么？

添加镱的化学镀镍液的原料配比如表3-144所示。

表3-144　添加镱的化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
硫酸镍	30	25	35	35	30	28
次亚磷酸钠	28	25	30	32	30	26
乳酸	5	10	15	9	5	5
羟基乙酸	10	10	5	6	15	10
乙酸钠	25	20	15	25	15	25
氯化镱	0.15	0.6	0.45	0.2	0.25	0.3
碘化钾	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
水	加至1L					

3.16.130　如何制备添加镱的化学镀镍液？

1）把乙酸钠、乳酸和羟基乙酸一起加入水溶解。

2）把硫酸镍加水溶解。

3）把溶液2）倒入溶液1）中，然后搅拌均匀。

4）把次亚磷酸钠加适量的水溶解，然后在搅拌的状态下缓缓倒入溶液3）中并搅拌均匀。

5）把氯化镱或硝酸镱溶解并倒入溶液4）中。

6）加入碘化钾溶液。

7）加蒸馏水或去离子水至规定体积，并搅拌均匀。

8）过滤。

3.16.131　如何使用添加镱的化学镀镍液？

先用5%～10%（质量分数）的氢氧化钠溶液或5%～10%（质量分数）的稀硫酸溶液，把化学镀镍磷液的pH值调节至4.5～6，最佳的pH值为4.5～5.5；然后将镀液加温至80～95℃，最佳恒定温度为85～92℃，把经脱脂和活化的零件浸入镀液中，即可得到镀层。

镀液配方中微量添加稀土镱，使镀液既高速又稳定，而且得到的镀层具有优异的耐蚀性，镀层未经热处理即有较高的显微硬度，热处理后有很高的显微硬度，因此镀层的应用领域很广。

3.16.132　铁基粉末冶金制品的化学镀镍液的原料配比和制备方法是什么？

铁基粉末冶金制品的化学镀镍液的原料配比如表3-145所示。

表 3-145　铁基粉末冶金制品的化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1 号	2 号	原　料	1 号	2 号
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	16 ~ 30	16 ~ 20	Na_2CO_3	1 ~ 2.2	1 ~ 1.2
$NaC_2H_3O_2$	2 ~ 6	2 ~ 4	$CH_3CHOHCOOH$	20 ~ 34	20 ~ 24
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	21 ~ 35	21 ~ 25	水	加至 1L	

制备方法：先将 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$、$NaC_2H_3O_2$ 置于 50 ~ 85℃的温水中溶解并搅拌均匀，然后再加入 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 搅拌溶解均匀后加入余量的水，最后加入 Na_2CO_3、$CH_3CHOHCOOH$，将化学镀液的 pH 值调节到 5 ~ 6.5，经过滤纸过滤即成。

3.16.133　铁基粉末冶金制品的化学镀镍各工序是什么？

化学镀镍工序是将经过表面粗抛、除锈、清洗、脱脂、酸洗活化工序后的铁基粉末冶金制品，置于所述的化学镀液中，在 90 ~ 95℃温度下浸泡 20 ~ 40min，然后经过清洗、精抛、清理工序后即完成在铁基粉末冶金制品表面镀上非晶态的 Ni-P 合金层。

1）粗抛工序是将烧结后的铁基粉末冶金制品置于振动光饰机中，用规格为 6mm 的棕刚玉块作为磨料，加上 LX-18 研磨剂 100g 和防锈剂 50g 及没过磨料的清水量作为研磨介质，振动研磨 20 ~ 30min。

2）去锈工序是将生锈的铁基粉末冶金制品在质量分数为 5% ~ 10% 的常温稀盐酸溶液中浸泡 15 ~ 30min。

3）脱脂工序是将烧结后浸过机械油和经过精整的铁基粉末冶金制品，先在 340 ~ 380℃温度下将机械油烧除干净后，置于 60 ~ 80℃温度下质量分数为 20% 的碱性金属水溶液中浸泡 20min，或将烧结后未浸油的铁基粉末冶金制品直接置于 60 ~ 80℃温度下质量分数为 20% 的碱性金属水溶液中浸泡 20min。

酸洗活化工序是将铁基粉末冶金制品置于质量分数为 20% 的常温盐酸中浸泡 2 ~ 3min。碱液清洗工序是把化学镀镍好的铁基粉末冶金制品置于质量分数为 10% 的 Na_2CO_3 溶液中浸泡 5 ~ 10min。

精抛工序是在高速旋转的涂有 MgO 抛光膏绒布轮上，对铁基粉末冶金制品镀层表面进行抛光。

清理工序是用棉布沾上轻质 $CaCO_3$ 粉末，擦净精抛时残留的抛光膏。

3.16.134　铁基粉末冶金制品的化学镀镍有什么优点？

1）节省能源，生产成本低，整个镀覆过程只需要镀液加热即可。

2）工艺过程无三废排放，用过的化学镀镍溶液经过滤后可再生利用。

3）只要镀液能浸泡到的地方都能镀覆到，特别适合对复杂形状制品施镀。

4）工艺稳定，操作容易。

5）镀层有较好的附着强度、耐蚀性和稳定性。

6）镀液组分原料价廉易得。

3.16.135　铜合金化学镀镍液的原料配比是什么？

铜合金化学镀镍液的原料配比如表 3-146 所示。

表 3-146　铜合金化学镀镍液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号
硫酸镍	20	25	30
柠檬酸钠	15	18	20
次亚磷酸钠	20	25	30
碘酸钾	0.002	0.0035	0.005
氨水	调节 pH 值至 7～9.5		
水	加至 1L		

3.16.136　如何配制铜合金化学镀镍液？

1）各组分配比为（g）：可溶性镍盐 20～30，络合剂 15～20，还原剂 20～30，稳定剂 20～30，氨水调 pH 值至 7～9.5，水加至 1L。

2）可溶性镍盐一般采用来源广，成本较低，溶解度较好的硫酸镍，而其他符合溶解度标准的任何镍盐均是适合的。

3）络合剂的选择很多，包括各种有机酸或有机酸盐，如柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸、葡萄糖酸等，或以上有机酸的盐。

4）还原剂优选次亚磷酸盐，特别是次亚磷酸钠。

5）稳定剂用于稳定镀液的组分，优选碘酸钾。

随着镍盐和次亚磷酸盐浓度的增加，沉积速度逐渐提高，而后趋于稳定或稍有降低，但此时溶液稳定性下降。这两种药品是化学镀镍的主要消耗成分，要经常补充。补充时两者应分别溶解加入，加入时溶液温度低一些为好，并要有良好的搅拌。若能用自动控制仪表带计量泵补加，最为理想。镀液操作工艺，采用空气搅拌，温度在 50～55℃，镀液的 pH 值维持在 7.0～9.5。化学镀镍反应受扩散过程影响。对化学镀镍液进行搅拌有利于提高反应物向工件表面的传递速度，同时也有利于反应产物的脱离，不仅可防止漏镀、针孔，提高镀层外观质量，而且可以防止局部过热，这有利于镀液的稳定性。从本质上讲，搅拌改变了工件/溶液界面扩散层内的化学成分和 pH，因此，搅拌的影响是重要的。当采用蒸汽或电加热器直接加热时，溶液必须要有空气搅拌或连续循环系统，使被加热的溶液迅速传播开。在镀液 pH 低时，空气搅拌提高镀速的效果比较显著；在高 pH 时超声波搅拌有利于提高镀速。在本品中采用空气搅拌。

3.16.137　铜合金化学镀镍的工序是什么？

1）脱脂清洗：用化学方法脱去产品表面油污，例如，利用热碱液脱脂或利用表面活性剂脱脂。

2）弱酸洗：以盐酸溶液除锈。

3）预电镀操作条件为：镀液温度为 40～55℃，电压为 2～4V，电流密度为 0.2～0.4A/dm^2，时间为 1～2min，依靠外加电源而镀上一薄层镍以后，化学镀镍过程便可正常进行。

4）化学镀镍：用本品镀镍液进行化学镀镍。操作条件为：搅拌，镀液温度控制在 50～55℃。

5）后处理：烘烤和热处理，用于改善镀层的附着力性能。

3.16.138　铜合金化学镀镍液的产品特性是什么?

1）工艺过程简单化，维护简单。

2）去除了活化过程，节省了成本，使化学镀镍可以在铜合金表面进行。

3）镀液操作温度低。

4）pH 接近中性。

5）此工艺由于没有活化过程，避免了以前工艺对于化学镀镍液的影响，镀液使用周期加长。

3.16.139　稳定的化学镀镍液的原料配比是什么?

稳定的化学镀镍液的原料配比如表3-147所示。

表3-147　稳定的化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
碳酸钠	6	5	4	亚磷酸钠	30	35	35
丁二酸	5	3	8	硫酸镍	30	32	35
乳酸	16mL	10mL	20mL	氨基硫脲	0.004	0.004	0.006
柠檬酸	5	15	15	光亮剂	2mL	2mL	4mL
丙酸	2mL	4mL	6mL	水	加至1L		
苹果酸	5	12	19				

3.16.140　如何制备稳定的化学镀镍液?

1）取1L的烧杯并放入500mL水，称取碳酸钠放入烧杯并搅拌使其完全溶解。

2）将已用水溶解的丁二酸倒入烧杯中并搅拌均匀。

3）取乳酸溶液倒入烧杯中并搅拌均匀，再用碳酸钠调节镀液的pH值为4。

4）取柠檬酸使其溶解倒入烧杯中搅拌均匀。

5）取丙酸倒入烧杯中搅拌均匀。

6）将已用水溶解苹果酸倒入烧杯中并搅拌均匀。

7）取亚磷酸钠直接倒入烧杯中使其完全溶解搅拌均匀。

8）取硫酸镍直接倒入烧杯中使其完全溶解搅拌均匀。

9）取已被水完全路解的氨基硫脲倒入烧杯中并搅拌均匀。

10）在烧杯中加水使其达到1L。

11）用碳酸钠调节镀液pH值为4.5~4.7。

12）取光亮剂倒入烧杯中。

3.16.141　无氨型化学镀镍液光亮剂溶液的原料配比是什么?

无氨型化学镀镍液光亮剂溶液的原料配比如表3-148所示。

表3-148　无氨型化学镀镍液光亮剂溶液的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
硫酸铜	3.5		3.5	硝酸铋	4	3	4
氯化铜		4.5		硫酸锌	4.5		4.5
酒石酸	13	15	20	水	加至1L		
氯化亚锡		4					

3.16.142 无氨型化学镀镍液稳定剂溶液的原料配比是什么?

无氨型化学镀镍液稳定剂溶液的原料配比如表3-149所示。

表3-149 无氨型化学镀镍液稳定剂溶液的原料配比 (单位：g)

原　　料	1号	2号	3号	4号
钨酸钠	5	4	5	7
咪唑	2	3	3	2
EDTA · 2Na	15	17	15	
EDTA				18
水	加至1L			

3.16.143 无氨型化学镀镍液的原料配比是什么?

无氨型化学镀镍液的原料配比如表3-150所示。

表3-150 无氨型化学镀镍液的原料配比 (单位：g)

原料	1号	2号	3号	4号
六水合硫酸镍	28	28		29
硼氢化钠				23
氯化镍			25	
一水合次亚磷酸钠	24			
三水合乙酸钠	10			
次亚磷酸钠		24	27	
乙酸铵		10	12	
苹果酸			1.8	
甘氨酸	2			
冰醋酸				5.5mL
柠檬酸				4
酒石酸		3		
乳酸	12mL	12mL	12mL	13mL
丙酸	6mL	6mL	6mL	4mL
稳定剂	1mL	1mL	1.2mL	1.4mL
光亮剂	1.5mL	1.5mL	1.8mL	2.2mL
水	加至1L			

3.16.144 如何制备无氨型化学镀镍液?

1）将硫酸铜和酒石酸加入少量水溶解，然后将硝酸铋和硫酸锌用硫酸溶解，最后将两者混合，加氨水后装入盛有1L去离子水的烧杯中，用磁力搅拌器搅拌直至澄清，得到光亮剂溶液1L。

2）将钨酸钠、咪唑、EDTA，装入盛有去离子水的烧杯中，高速磁力搅拌至全部溶解，用去离子水体积定容至1L，得到稳定剂溶液。

3）将镍盐、还原剂、缓冲剂、络合剂、稳定剂溶液、光亮剂，装入盛有去离子水的烧杯中，高速磁力搅拌至全部溶解，用25mL氨水将溶液的pH值调至5.4左右，用去离子水体积定容至1L，得到制备高光亮化学镀Ni-P镀层的镀液1L。

3.16.145 无氨型化学镀镍液的产品应用和特性是什么?

无氨型化学镀镍液主要应用于机械、电子、塑料、模具、冶金、石油化工、陶瓷、

水力、航空航天等工业部门。

所有原料均不含重金属，而且不使用氨水调节 pH，不会造成环境污染和镀液因放置时间过长而失效等问题，得到的化学镀液不但对环境友好，而且制成的镀层的光亮度达到全光亮，在进行4次化学镀工作后，镀速维持在 16μm/h 以上，镀液不产生白色沉淀，镀槽中不会有镍析出，磷含量达到11%（质量分数）以上，有较强的耐蚀性。

镀液的化学镀性能强，镀层不受基体材料的复杂外形的影响，镀后都保持材料的原有形状，结合力强，不易剥落，比电镀硬铬和离子镀的结合力要高，省去了电镀制备的后续打磨程序。镀液所有成分均可采用国产原料，使得镀液成本大幅度降低。镀液不含有铅和镉重金属离子。

3.16.146 锌铝基合金化学镀镍液的原料配比是什么？

锌铝基合金化学镀镍液的原料配比如表 3-151 所示。

表 3-151 锌铝基合金化学镀镍液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号	9号	10号	11号	12号	13号	14号
硫酸镍	30	22	32	24	26	30	25	25	25	25	25	25	25	25
次亚磷酸钠	30	25	28	22	26	28	24	24	24	24	24	35	24	24
DL-羟基丁二酸	5	15	10	12	15	12	10	10	10	10	10	10	10	10
氨基丙酸	10	15	5	8	10	12	10	10	10	10	10	10	10	10
2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸	25	20	30	26	22	24	25	25	25	25	45	25	25	25
氟化氢铵	15	10	12	15	10	12	12		12	12	12	12	20	12
碘酸钾	0.004	0.006	0.008	0.005	0.006	0.004	0.004	0.004		0.0012	0.004	0.004	0.004	0.004
水	加至1L													

3.16.147 如何制备锌铝基合金化学镀镍液？

1）把 DL-羟基丁二酸、氨基丙酸、2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸和氟化氢铵一起加水溶解。

2）把硫酸镍加水溶解。

3）把2）溶液倒入1）溶液中，然后搅拌均匀。

4）把次亚磷酸钠加适量的水溶解，然后在搅拌的状态下缓缓倒入3）的溶液中，并搅拌均匀。

5）加入碘酸钾溶液。

6）加蒸馏水或去离子水至规定体积，并搅拌均匀。

7）调节溶液的 pH。

8）过滤。

3.16.148 新型化学镀镍光亮剂的原料配比是什么？

新型化学镀镍光亮剂的原料配比如表 3-152 所示。

表 3-152 新型化学镀镍光亮剂的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	20		20		30	40	
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	20	25					50

（续）

原　　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯		20			20		
聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯			25	45			
十二烷基苯磺酸钠	8	8	9	10	10	8	9
水	加至1L						

3.16.149　新型化学镀镍光亮剂的使用方法和特性是什么？

（1）使用方法　使用时，将配制好的光亮剂溶液取0.05～2mL加入到1L化学镀液中，调整pH值至4.4～5.8，将预处理后的镀件放入镀液中，按照常规的镀覆方法在80～90℃镀液中施镀1～4h。

（2）产品特性　对镀层有显著的增光性能，增强了镀层与基体的结合力，镀层的沉积速率和硬度也稍有提高，并且该光亮剂对镀层成分没有影响。

3.16.150　压铸铝合金直接化学镀镍液的原料配比是什么？

压铸铝合金直接化学镀镍液的原料配比如表3-153所示。

表3-153　压铸铝合金直接化学镀镍液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	原　　料	1号	2号	3号
硫酸镍	20	25	30	碘酸钾	0.02	0.035	0.05
柠檬酸钠	15	18	20	氢氧化钠	调节pH值至9～9.5		
氯化铵	10	15	20	水	加至1L		
次亚磷酸钠	20	25	30				

3.16.151　压铸铝合金直接化学镀镍工序是什么？

1）机械预处理：用喷砂、喷丸、刷光等机械方法，清除零件表面的氧化皮、锈蚀、残渣等。

2）脱脂清洗：用化学方法脱去产品表面油污，例如利用热碱液脱脂或利用表面活性剂脱脂。

3）弱酸洗：用盐酸或氢氟酸除锈。

4）碱浸蚀：按一般碱浸蚀的工艺规范进行，如用氢氧化钠溶液进行浸蚀，在产品表面生成硅-铝化合物，消除可能影响镀层质量的不良因素。

5）化学镀镍：采用空气搅拌，温度在50～55℃，镀液的pH值维持在9.0～9.5，电镀时间一般为20～40min。

6）后处理：采用烘烤和热处理，用于改善镀层的附着力性能。

3.16.152　一步法预处理镁合金的化学脱脂剂的原料配比是什么？

一步法预处理镁合金的化学脱脂剂的原料配比如表3-154所示。

表3-154　一步法预处理镁合金的化学脱脂剂的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	4号
氢氧化钠	40～60	43～57	50	40
磷酸钠	5～20	6～18	10	5
蒸馏水	加至1L			

3.16.153　一步法预处理镁合金的酸洗活化液的原料配比是什么？

一步法预处理镁合金的酸洗活化液的原料配比如表3-155所示。

表3-155　一步法预处理镁合金的酸洗活化液的原料配比　（单位：mL）

原　　料	1号	2号	3号	4号
马日夫盐	5~10g	6~9g	8g	10g
磷酸	10~30	13~28	20	20
硝酸	10~60	15~55	35	4
蒸馏水	10~50	15~45	25	30
乙醇	加至1L			

3.16.154　一步法预处理镁合金的化学镀镍溶液的原料配比是什么？

一步法预处理镁合金的化学镀镍溶液的原料配比如表3-156所示。

表3-156　一步法预处理镁合金的化学镀镍溶液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	4号
硫酸镍	10~20	12~19	15	15
次亚磷酸钠	15~40	18~38	25	30
醋酸钠	15~25	16~23	20	20
氟化铵	10~20	12~18	15	15
氢氟酸	5~20mL	6~18mL	12mL	10mL
氨水	10~20mL	12~19mL	15mL	10mL
蒸馏水	加至1L			

3.16.155　如何制备一步法预处理镁合金的化学镀镍液？

（1）化学脱脂剂的制备　将氢氧化钠、磷酸钠和水配制成溶液，得到化学脱脂剂。

（2）酸洗活化液的制备　取马日夫盐、磷酸、硝酸、蒸馏水和乙醇，并将马日夫盐、磷酸、硝酸、蒸馏水加入到乙醇中，得到酸洗活化液。

（3）化学镀镍溶液的制备　取硫酸镍、次亚磷酸钠、醋酸钠、氟化铵、氢氟酸、氨水配制成水溶液，得到化学镀镍溶液。

3.16.156　如何对AZ40M镁合金进行化学镀镍？

1）依次用120号、1000号、2000号砂纸打磨AZ40M镁合金表面，然后将AZ40M镁合金放在丙酮中用超声清洗器在室温下处理5~10min。

2）然后将经步骤1）处理的AZ40M镁合金放到化学脱脂剂中，在温度为50~80℃的条件下保持15~20min，然后用蒸馏水冲洗，烘干。

3）然后将经步骤2）处理的AZ40M镁合金放在酸洗活化液中，在温度为30~40℃的条件下处理8~15min，用蒸馏水冲洗烘干。

4）将经步骤3）处理的AZ40M镁合金放入到本品的化学镀镍溶液中，在温度为90℃的条件下处理1~2h，然后将AZ40M镁合金用蒸馏水清洗吹干，即完成了AZ40M镁合金的化学镀镍过程。

3.16.157　印制电路板不良化学镍镀层的退镍液的原料配比和制备方法是什么？

印制电路板不良化学镍镀层的退镍液的原料配比如表3-157所示。

表3-157　印制电路板不良化学镍镀层的退镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	4号	5号
过硫酸钠	100	150	200	10	300
硫酸	50	75	100	10	200
缓蚀剂烷酮类	1	5	10	0.1	100
缓蚀剂噻唑类	1	3	5	0.1	50
水	加至1L				

制备方法：在常温下进行，设备选用聚丙烯、聚氯乙烯或特氟龙耐酸性的材料容器。在退镍液总容积量一半的水中，加入98%（质量分数）的硫酸溶液，搅拌均匀；加入过硫酸钠，搅拌至完全溶解；加入缓蚀剂烷酮类，缓蚀剂噻唑类；补加余量的水，搅拌均匀，得到印制电路板不良化学镍镀层的退镍液。

3.16.158　印制电路板不良化学镍镀层的退镍工序是什么？

1）将不良的PCB（中文名称为印制电路板，又称印刷电路板、印刷线路板，是重要的电子部件，是电子元器件的支撑体，是电子元器件电气连接的载体）化学镀镍板用弱酸性脱脂液，30～40℃浸泡3～5min，手动间歇性搅拌，进行清洁处理。

2）用金离子络合剂氰化钠浸泡1～2min，将金层退除干净，用水清洗干净退金后的镍面。

3）将PCB不良板浸入印制电路板不良化学镍镀层的退镍液中，退除镍层速度为4μm/15min。

4）将退尽镍层后的PCB板用磨刷机轻刷，转速为30～60r/min，磨刷2～3次平整表面，PCB不良板退除镍层结束。

3.16.159　铸铁炊具化学镀镍液的原料配比是什么？

铸铁炊具化学镀镍液的原料配比如表3-158所示。

表3-158　铸铁炊具化学镀镍液的原料配比　（单位：g）

原料	硫酸镍	次磷酸钠	食用乙酸钠	食用乳酸	食用柠檬酸	食用苹果酸	食用碘酸钾	硼酸	钼酸铵	水
含量	20～25	22～26	15	15	5	9	0.2	5	0.001	加至1L

3.16.160　如何制备铸铁炊具化学镀镍液？

1）将硫酸镍与去离子水在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成硫酸镍溶液。

2）再称取次磷酸钠与去离子水在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成次磷酸钠溶液。

3）将食用乙酸钠、食用乳酸、柠檬酸、食用苹果酸、食用碘酸钾、硼酸、钼酸铵在一个容器中混合，搅拌至完全溶解，制成助剂溶液，提高镀镍溶液的稳定性。

4）将硫酸镍溶液和次磷酸钠溶液在不断搅拌下依先后顺序缓缓兑入助剂溶液中制成化学镀镍溶液，用10%（质量分数）食用碳酸氢铵溶液调节化学镀镍溶液的pH值至4.4～4.8，然后向化学镀镍溶液中补充去离子水，最终使该溶液体积达到1L。

3.16.161　如何进行铸铁炊具化学镀镍？

需要先将施镀的铸铁炊具镀件放入20%～30%（质量分数）的食用碳酸钠溶液中清洗，去掉其表面上的油污及杂质，食用碳酸钠溶液温度为60～70℃，然后水冲洗干净，然后再进行施镀。当施镀完成后，将铸铁炊具镀件从化学镀镍溶液中取出，用水冲洗干净后放入烘箱中把表面的水分烤干后即可。在本实施例中，镀件的镀层的厚度为16μm，硬度为512HV。将合格的镀件放入5%（质量分数）的氯化钠溶液中浸泡72h表面无锈点，镀层没有失光变色。

3.16.162　铸铁炊具化学镀镍层有什么特点？

采用化学镀镍的方法对铸铁炊具表面进行处理，处理后的表面镀层可达到不锈钢材料的外观效果。使铸铁炊具表面形成了镍-磷合金镀层，因而提高了铸铁炊具表面的耐磨性和耐蚀性。

使用食用型的镀镍原料对铸铁炊具表面进行镀镍处理，其镀层对人体无害，可完全取代传统的对人体有害的处理工艺。

3.17　化学镀镍液的调整与维护

3.17.1　什么是镀液自热分解现象？

化学镀镍液使用与不使用都会发生自然分解现象，出现这种情况若不及时采取有效措施，则自然分解会越来越快。自然分解的表面现象是镀液产生大量气泡，严重时溶液会呈现泡沫状，这时会使镀层发黑，或镀层生成许多形状不规则的黑色粒状沉淀物，使生产无法进行下去。除了镀液生成气泡外，镀液的颜色开始变淡。因此，当发现镀液生成气泡、颜色变淡，这就显示了镀液已发生自然分解，应尽快进行处理，如补加络合剂等，使其不再继续分解。

3.17.2　镀液成分配比会对化学镀镍过程产生什么影响？

（1）次磷酸盐浓度的影响　如果镀液中次磷酸盐浓度过高，虽可以提高沉积速率，但会造成镀液的自然分解。当次磷酸盐浓度过高时，加速了镀液内部的还原作用，这时如存在其他不稳定因素（局部温度过高、在加热器附近或有混浊沉淀物等）特别容易诱发镀液自然分解。此外，溶液中次磷酸盐含量过高，容易产生亚磷酸盐的沉淀。因为当次磷酸盐含量过高且pH值也偏高时，亚磷酸镍的允许浓度（称为极限浓度，高于此浓度即会生成沉淀）就大大降低，在较低浓度下就会发生沉淀，使镀液处于不稳定状态。

（2）镍盐浓度的影响　如果溶液中镍盐浓度偏高，且pH值也较高时，就容易生成亚磷酸镍和氢氧化镍沉淀，使溶液浑浊，极易发生自发分解现象。

（3）络合剂含量的影响　络合剂的选择应以既能充分地络合镍离子，又能提高镀液中亚磷酸镍的沉淀点为标准。试验表明，当镀液中镍盐浓度、温度、pH值一定时，亚磷酸镍在溶液中的溶度积也是一定的。这时如果溶液中络合剂浓度偏低，同样能降低亚磷酸镍的允许浓度，使镀液不稳定。

（4）pH 值调整剂含量的影响　在镀液中其他成分不变的条件下，如果过高地增加 pH 值调整剂的浓度，容易产生亚磷酸镍及氢氧化镍沉淀，同时也易加速还原剂的分解。

在酸性镀液加入乳酸，在碱性镀液加入柠檬酸盐，不仅对镍离子有络合作用，而且有提高亚磷酸盐极限浓度的作用。

3.17.3　镀液配制方法会对化学镀镍过程产生什么影响？

（1）还原剂　次磷酸盐在配制时加得过快或未完全溶解，都会使局部的次磷酸盐含量过高，反应过程中容易产生亚磷酸镍沉淀，造成镀液不稳定。

（2）加碱过快　配制溶液时或生产过程中调 pH 值时，加碱时不能过快，否则会使镀液局部的 pH 值过高，容易产生氢氧化镍沉淀。

（3）配制溶液时的顺序　配制溶液时顺序不当也会造成镀液不稳定，前面已论述按一定顺序加配溶液的重要性。

（4）镀前预处理的影响　镀前预处理是电镀工作者十分重视的工序，它不仅影响电镀件的质量，同时还会影响到镀液的稳定性。因为将镀前预处理的酸性或碱性溶液带入镀槽，会污染镀液，并会使化学镀镍液的 pH 值发生变化。如果将其他具有催化活性的金属杂质带入镀液，就可能成为溶液自发分解的触发剂。因此镀件在进入镀槽前必须清洗干净，尤其是需要用钯盐活化后才能进行化学镀镍的非金属零件，若未将钯金属离子清洗干净而将其带入镀槽，将在其上优先还原出镍，沉淀在镀液中，对镀液稳定性影响极大。

3.17.4　操作工艺方法对化学镀镍过程产生哪些影响？

（1）局部过热　化学镀镍槽如果采用电炉、蒸气直接加热，就会使镀液局部过热（温度超过 96℃），且当 pH 值偏高时，很容易引起镀液自然分解。

（2）镀液负荷　镀液的负荷过高或过低，尤其在负荷过低时对槽液稳定性影响较大，因为此时沉积速率过高，所获得的镀层比较疏松，镍结晶颗粒可能从镀层上脱落到镀液中，而形成自催化还原中心，促使溶液自发分解。

（3）工装　使用的工装夹具应进行防蚀保护，以防止镀液对其腐蚀，否则一旦挂具被腐蚀，势必会增加镀液的杂质，而影响镀液的稳定性。

3.17.5　镍离子浓度、pH 值、次磷酸钠浓度和工作温度如何影响化学镀镍层性质？

1）镍离子浓度的调整控制是化学镀镍工艺最基本的管理项目，因为它决定了镍层的沉积速率及镀层质量。对镍离子的调整，首先应化验镍离子含量，准确称量所需硫酸镍或氯化镍量，然后溶解、络合后加入。应严格按配制工艺顺序加入。镍离子浓度分析化验，补充镍盐是较简单的问题。

2）镀液 pH 值的高低将会影响化学镀镍液的稳定性，同时对沉积速率和镀层质量也都有影响。镀液的 pH 值要调整控制在某一个水平是办得到的，并可以对其进行自动控制。然而即便是维持刚配制时的 pH 值，当镀液工作几个周期后，仍不能保持原定沉积速率，这是由于溶液老化和亚磷酸盐慢慢蓄积之故。因此，此时应把 pH 值适当调高一些，从而保证沉积速率，但是要保证镀液不会发生自然分解。

3）次磷酸钠的消耗与镍离子的沉积量是相关的。关于次磷酸钠的消耗情况，我们

可以从镀层总沉积量来计算。在化学镀镍时，除镍离子还原外，还将会有氢气的发生，氢气的发生也会消耗次磷酸钠。我们可以根据下式计算出次磷酸钠的利用率（%）。

$$利用率 = \frac{析出镍的物质的量}{被消耗的次磷酸钠的物质的量} \times 100\%$$

根据不同配方，利用率一般为 20% ~35%，在实际工作中，每析出 1g 镍，应该补充 5. 6g 的次磷酸钠。

槽液温度对沉积速率有较大的影响。因此，现场工作应特别把镀液的温度控制好。现场应使用温度敏感度为 ±1℃的温度计来进行固定位置的温度测量。固定位置应能代表镀件所在的恰当位置。

3. 17. 6　镀液密度与亚磷酸盐浓度对化学镀镍层的影响有哪些?

通过镀液密度、亚磷酸盐浓度的测量就可以大致了解镀液的老化程度。溶液老化程度同镀液密度和亚磷酸盐浓度的关系如图 3-126 所示。由于溶液老化而伴随的亚磷酸盐的积累使得在络合剂含量的化学分析不太精确。

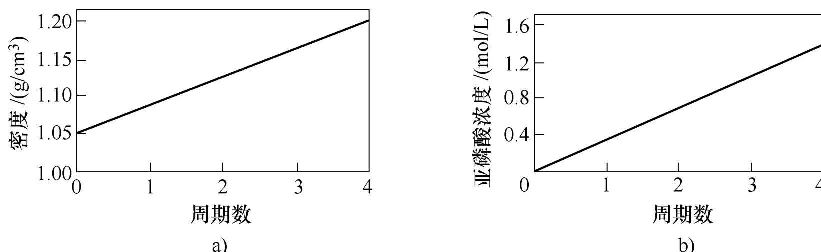


图 3-126　溶液老化程度与镀液密度及亚磷酸浓度的关系

a）溶液老化程度与密度的关系　b）溶液老化程度与次亚磷酸浓度的关系

控制亚磷酸盐浓度的方法有两种:

（1）化学法加入三氯化铁法　根据溶液中亚磷酸盐含量，通过计算将三氯化铁需要用量的 1/3 溶解后，加入到化学镀镍液中，反复搅拌，就会生成黄色沉淀物（$Na_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] \cdot 2H_2O$），待沉淀完全后再进行过滤，以除去过多的亚磷酸钠。操作时溶液温度应控制在 50 ~60℃，pH 值控制在 5 左右。化学药品也可采用硫酸高铁或硫酸高铁铵。其加入法与加入三氯化铁相同。

（2）提高镀液 pH 值法　此法是根据镀液在不同的 pH 值下，都有一个亚磷酸钠浓度的极限值。并可以根据不同配方做出 pH-亚磷酸钠极限值曲线图，作为工艺控制亚磷酸钠浓度的原始依据。根据此图，即可提高 pH 值到某值，就可知道此时溶液中存在多少 $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$，超过此值的 Na_2HPO_3 就沉淀下来，过滤除去。最后将溶液再调整回工艺要求的 pH 值。

3. 17. 7　如何进行化学镀镍液的维护管理?

1）在日常工作中应注意维护镀液清洁，杜绝催化活性颗粒进入镀槽。首先应加强镀件的镀前预处理工作，做到清洗干净再入槽。其次镀液使用后应及时加盖以免铁、铜丝等金属物品掉入槽内，特别是铅、镉元素。镀液中铅、镉元素含量超过 5mg/L，就会对化学镀镍层产生不良影响，应严格避免带入镀槽。

2）镀液中如有沉淀物应立即清除。镀槽、加热管、挂具表面如有镍层，应随时退除，千万不能等到第二天。特别是镀槽中加热器表面的镍层，必须随时退除，否则一段时间后，这些有镀镍层的地方，将继续发生化学镀反应，消耗镀液。

3）严格控制工艺条件也是槽液维护管理的重要内容之一。有的工厂将工艺操作规程称为执行工艺纪律，不可违反，必须严格执行。具体地说应该严格做好如下工作：加温要均匀，不得超过工艺规范要求的上限；装载量应符合工艺规定；镀液温度达到工艺要求后，应尽快进行化学镀；严格控制镀液的 pH 值；加强镀液的分析化验工作。

4）化学镀镍液应每天化验一次，特别是镍盐、还原剂、亚磷酸盐含量化验时间应在每天投产前，根据化验结果，调整镀液，合乎工艺配方要求后再投入生产。

5）对于缺乏调配镀液经验的化验员，最好在补加材料后，再取样化验一次，以确认镀液是否真正调整好。调整镀液时应在镀液加温后（最好在 50～60℃）添加物料，不可在室温下调整成分；而在没有化验条件的工厂，若根据经验补加物料，往往容易失误。可以通过理论公式计算，并用经验系数矫正，由此得出的数据列成表格或绘成曲线，作为调整成分的依据。

3.17.8　化学镀镍过程中如何进行成分补充和调整？

在化学镀过程中，镍盐及还原剂不断消耗，同时络合剂、稳定剂等的浓度也不同程度地降低。因此，在化学镀镍过程中，应定期补充镍盐和还原剂，并正确地补加络合剂、稳定剂等。镀液消耗与补充的研究所用的化学镀镍工艺如表 3-159 所示。

表 3-159　镀液消耗与补充的研究所用的化学镀镍工艺

配方及工艺条件	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	乳酸(88%)	柠檬酸
数据	0.088～0.118mol/L	0.302～0.337mol/L	10～20mL/L	0.042～0.063mol/L

配方及工艺条件	琥珀酸	碘酸钾	苹果酸	pH	温度
数据	0.17～0.068mol/L	15～25mg/L	21～17g/L	5	90℃

化学镀镍液的补加浓缩液组成如表 3-160 所示。

表 3-160　化学镀镍液补加浓缩液的组成

浓缩液	A 液	B 液
溶液组分及浓度	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 432g/L 乳酸 62mL/L 柠檬酸 35g/L	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 280g/L 乳酸(88%)16.7mL/L 柠檬酸　11.5g/L 琥珀酸　5.6g/L 苹果酸　17g/L 碘酸钾　4mg/L NaOH 调 pH＝13
补加速度	镀液总体积×0.00072/h	镀液总体积×0.0142/h

3.17.9　如何进行化学镀镍液的自动调整？

化学镀镍发展到现在，许多工厂已经实现了镀液的自动分析调整控制。早期采用的方法是在补加前将镀液的温度下降到 60℃以下，以防止溶液发生反应，在补加完所消

耗的镍盐及次磷酸钠之后，再将镀液调整到需要的 pH 值，而后加热使其进入工作状态。目前通过一个中间过渡的稀释槽已经实现了镀液的连续补加。随着过滤泵及滤芯材料的发展，化学镀镍液的连续过滤也已经实现，计算机及各种传感器也都在镀液的监控与管理中被采用。化学镀镍自动调整光电子检测装置如图 3-127 所示。

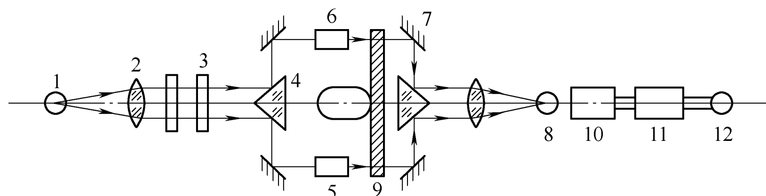


图 3-127　化学镀镍自动调整光电子检测装置

1—光源　2—物镜　3—过滤器　4—棱镜　5—镀液（分析用镀槽）　6—标准液　7—镜　8—光电池　9—变谐器　10、11—记录仪　12—光量计

3.17.10　如何实现自动化学镀？

为了获得合适的磷含量、沉积速率、结构稳定的化学镀镍层，必须采用由自动补加、自动控温、连续过滤机、连续净化装置所构成的化学镀镍体系。图 3-128 所示为化学镀镍自动装置示意图。

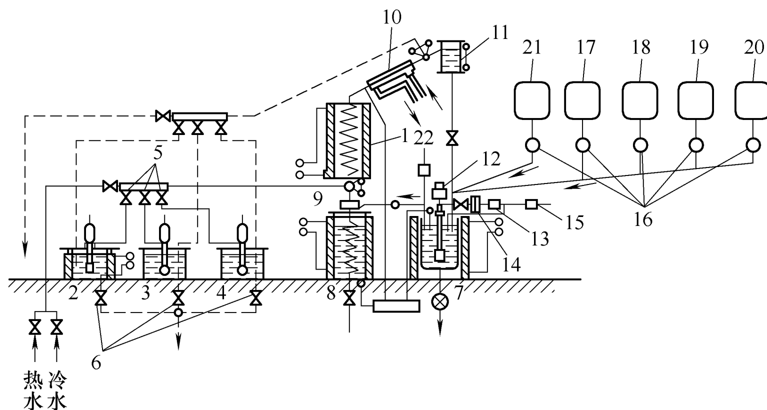


图 3-128　化学镀镍自动装置示意图

1—镀槽　2、3、4—脱脂、酸洗、活化溶液贮存槽　5、6—阀门　7—预热槽　8—加热槽　9—过滤槽　10—冷却槽　11—氢气分离槽　12—泵　13—镀液分析装置　14—过滤器　15—调整器　16—电磁阀　17—镍盐溶液槽　18—次磷酸溶液槽　19～21—添加剂槽　22—pH 值自动调节机

3.17.11　如何确定镀液的寿命？

采用表 3-161 所用的镀液及补加液研究镀液的寿命，采用 pH 计来检测溶液的 pH 值，用分光光度法来检测镍离子浓度，不进行还原剂检测，依据还原剂对镍的还原效率来推定。次磷酸的消耗采用短期及长期两段性实验法来采集数据。为了防止镀层沉积在镀槽上，所采用的镀槽是不锈钢镀槽，并将其作为正极使其对地具有 0.9V 的电位。而

且为了去除镀液中的微粒，每工作一个短期和一个长期之后便对镀液进行过滤。镀液中次磷酸和亚磷酸的浓度与析出量的关系如图 3-129 所示。根据此图能够发现，在按沉积所消耗的量进行补加的过程中，溶液中的次磷酸钠总量还是在下降着，因而至少补加的量不应低于析出所消耗的量。在苹果酸以及甘氨酸为络合剂的镀液中，也表现了相同的趋势。由析出量可以算出，在这两种镀液中次磷酸的还原效率为 40%。

表 3-161　镀液及补加液组分及条件

镀液组分	浓度/(g/L)	补加液组成	浓度/(g/L)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	39	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	300
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	30	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	300
NH_2CH_2COOH	20	NaOH(调 pH)	200
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	20		
$Pd(NO_3)_2$	2mg/L		
容量/L	4		
温度/℃	88 ± 2		
镀件面积/dm^2	4		
pH 值	5.0、6.0、7.0、8.0		

镀液中亚磷酸的增加量为每析出 1g 镀层则增加 2.7g 亚磷酸，在整个过程中保持稳定剂与缓冲剂和开缸时的浓度相同。

3.17.12 镀层的磷含量和 pH 值与镍的沉积速率有什么关系？

镀层的磷含量与各个工件上镍的沉积速率的关系如图 3-130 所示。pH 值与析出速率的关系如图 3-131 所示。

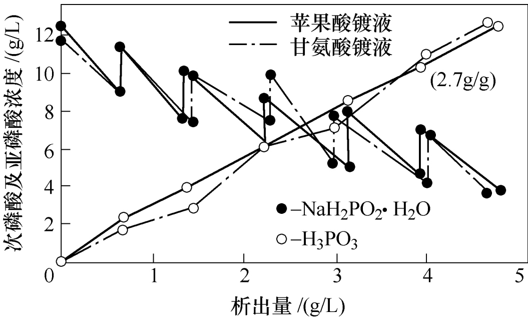


图 3-129　镀液中次磷酸和亚磷酸的浓度与析出量的关系

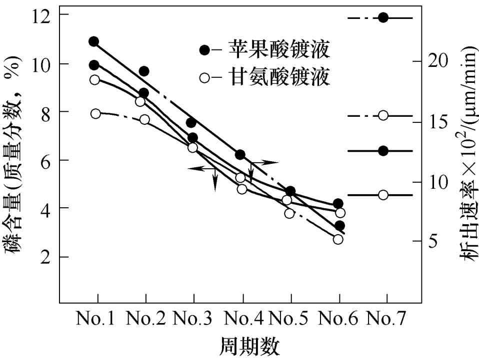


图 3-130　磷含量与析出速率的变化关系

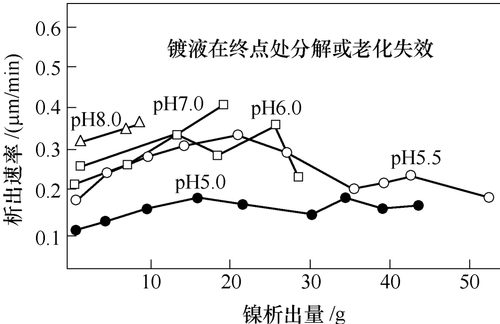
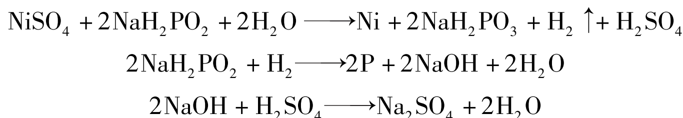


图 3-131　pH 值与析出速率的关系

3.17.13　如何延长化学镀镍液寿命？

目前，化学镀镍工艺大多采用以次磷酸钠为还原剂，化学镀的反应过程可用下列方程式表示：



$$NiSO_4 + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ni + 2NaH_2PO_3 + H_2\uparrow + H_2SO_4$$

$$2NaH_2PO_2 + H_2 \longrightarrow 2P + 2NaOH + 2H_2O$$

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

在上面的反应中，亚磷酸钠和硫酸钠的生成是导致镀液老化失效的重要产物。

镀液中的亚磷酸钠浓度达到一定时，将与镍离子反应生成亚磷酸镍，导致镀层表面光亮度下降并生成麻点，并会引起镀液分解。为防止亚磷酸镍的生成，需要不断向镀液中添加络合剂。但过量添加络合剂后，会降低镀层沉积速率，并可能使镀层性能发生变化，影响镀层的质量。因此，不得不经常更新镀液。另外，硫酸钠的危害虽然不像亚磷酸钠那么明显，但是在镀液不工作、溶液降温时，就会生成亚硫酸钠结晶，将会带来不良影响。因此，也应抑制硫酸钠的生成。当化学镀镍液中含有不太多的亚磷酸钠时，可以用三氯化铁、硫酸高铁进行沉淀处理。但是当溶液使用6个周期后，其中有害物质含量较高，再用简单化学法处理已不能奏效。

3.17.14　如何用间隔取液法延长化学镀镍液的寿命？

间隔取液法是对由于亚磷酸钠的积累而老化的溶液采取一定时间抽取部分溶液后，再补充新溶液，以保证镀液性能方法。若取出溶液的量少，则除去的反应物的效果低；若取液的间隔时间过长，则溶液的性能变化激烈，因而如何选择取液的量及取液间隔时间是十分重要的。

表3-162给出的是每周期取出10%（体积分数）和20%（体积分数）的镀液时，镀液中亚磷酸钠的增加量与计算上的周期数的关系，可以看出，如在第6周期废弃镀液，10%（体积分数）的取液量相对于不取液时，镀液的寿命提高了2倍。

表3-162　采用间隔取液法处理时取液量与周期数的关系

操作周期数	每周期10%（体积分数）取液		每周期20%（体积分数）取液	
	实际周期数	亚磷酸钠/（g/L）	实际周期数	亚磷酸钠/（g/L）
2	1.71	103	1.44	86
4	3.10	186	2.36	142
6	4.22	253	2.95	177
8	5.13	308	3.33	200
11	6.18	371	3.66	219
13		403	3.78	227
⋮			⋮	⋮
20			3.95	237

3.17.15　冷冻法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？

冷冻法是指在对电镀液中生成的副产物进行处理时，采用降温的方式来去除在低温时能结晶出来的有害副产物的方法。表3-163和表3-164给出的是各种亚磷酸盐和硫酸盐在水溶液中的溶解度。但是亚磷酸钠的溶解度很大，很难采用冷冻法进行处理。如果采用次磷酸唑作为还原剂，则生成的亚磷酸唑的溶解度就比较小，因而可以在生产过程

中取出部分溶液，对其进行冷冻并滤出其中的结晶物，如图 3-132 所示。

表 3-163　各种亚磷酸盐的溶解度

亚磷酸盐种类	0℃时溶解度/(g/L)	其他温度时溶解度/(g/L)
$NH_4(H_2PO_3)$	620	750(40℃)
		2600(31℃)
Li_2HPO_3	90	30(100℃)
Na_2HPO_3	800	1000(50℃)
$NaH_2PO_3 \cdot \frac{5}{2}H_2O$	500	1930(42℃)
KH_2PO_3		2200(30℃)
$NiHPO_3$	7	3(100℃)

表 3-164　各种硫酸盐的溶解度

硫酸盐	0℃溶解度/(g/L)	100℃溶解度/(g/L)
$(NH_2)_4SO_4$	706	1038
Li_2SO_4	261	230
Na_2SO_4	48	427
K_2SO_4	120	241
$NiSO_4$	293	837

3.17.16　氢氧化钙法延长化学镀镍液寿命的机理是什么?

所谓氢氧化钙法是向老化的镀液中添加氢氧化钙，使其和亚磷酸根生成亚磷酸钙沉淀，进而将其分离的方法。氢氧化钙的添加量要与亚磷酸钠的生成量相对应。添加氢氧化钙处理后，镀液的 pH 值上升，呈碱性，沉淀物的量非常大。要调整 pH 值就要添加大量的硫酸，增加了溶液中的有害杂质硫酸钠的生成量。图 3-133 所示为氢氧化钙法处理镀液的流程图。

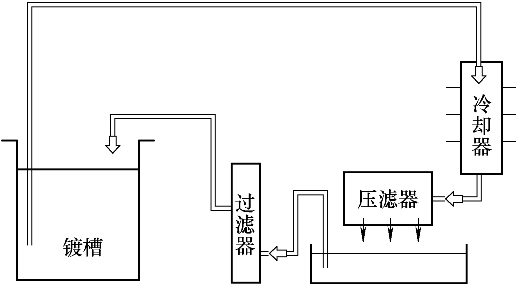


图 3-132　亚磷酸盐的连续去除系统

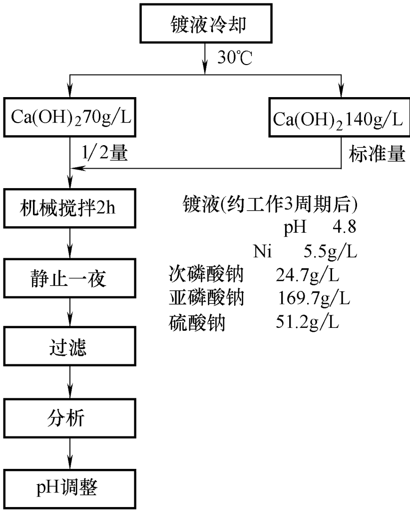


图 3-133　氢氧化钙法处理镀液的流程图

然而氢氧化钙仅仅和亚磷酸钠发生反应，几乎不与还原剂和镍离子发生反应。虽然氢氧化钙的添加量由亚磷酸钠的浓度所决定，但是一般都添加标准量的1/2。氢氧化钙处理的效果如表3-165所示。

由表3-165中氢氧化钙添加前后的浓度变化可以看出：氢氧化钙仅和亚磷酸钠进行反应，与镀液中的次磷酸钠以及硫酸钠和络合剂等几乎都不发生反应，因而有效成分的损失很少。

表3-165 氢氧化钙处理的效果

分析项目	处理前	处理后 $Ca(OH)_2$70g/L	处理后 $Ca(OH)_2$140g/L
pH值	4.8	7.5	8.3
镍浓度/(g/L)	5.5	5.4	4.9
次磷酸钠浓度/(g/L)	24.7	24.6	22.7
亚磷酸钠浓度/(g/L)	169.5	84.7	70.2
硫酸钠浓度/(g/L)	51.2	48.1	47.9
磷酸浓度/(g/L)	22.9	22.8	20.5
乳酸浓度/(g/L)	25.5	25.8	21.3
醋酸浓度/(g/L)	12.0	11.2	10.3
铅浓度/(g/L)	0.54	<0.03	<0.03
沉淀物浓度/(g/L)		86.2	179.0
析出速率/(μm/h)	13.0	13.8	14.4
磷含量(质量分数,%)	11.0	11.4	10.4

3.17.17 氢氧化钙法处理镀液需要注意哪些问题？

1）按标准量添加的时候，会引起pH值的急剧上升。

2）急剧添加氢氧化钙会导致局部镀液pH值迅速上升，并导致镀液的分解，因而必须选择优良的添加方法。

3）按标准量1/2添加的时候3次工作中镀液均不发生分解。这种方法会导致金属稳定剂（Pb）的大幅度减少。

3.17.18 氧化法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？

所谓氧化法是向老化的镀液添加过氧化氢水溶液，使亚磷酸根氧化成磷酸根，再添加氢氧化钙使其生成磷酸钙沉淀而分离除去的方法。由于镀液中的络合剂等物质的存在会降低过氧化氢的氧化能力，因而需要具有高活性的催化剂与过氧化氢同时使用。用作催化剂的材料是白金及其化合物。但这种催化剂的选择范围很窄，而且会给镀液稳定性带来恶劣的影响。另外，采用电解法也可以将亚磷酸还原成次磷酸，但是这方面的研究存在两个问题，一是还原效率低，二是需要选择最合适的隔膜。

3.17.19 扩散透析法延长化学镀镍液寿命的机理是什么？

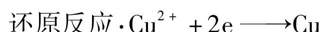
该法是采用阳离子交换膜与阴离子交换膜进行扩散透析来从废液中回收酸的方法，它是利用离子交换膜两边的离子的浓度差进行工作的，因而它非常节省能源。一般用这种方法来处理硫酸/硫酸铜，硫酸/硫酸镍等成分比较简单的溶液，而且效果很好。

第 4 章　化 学 镀 铜

4.1　化学镀铜的反应机理

4.1.1　化学镀铜的原理是什么？

早期根据化学镀铜过程都有氢气析出，提出了原子氢理论、氢化物理论、金属氢氧化物机理和纯电化学机理 4 种不同的机理，但是至今还没有得到统一的认识。将早期的电化学理论与混合电位理论结合起来，就形成现在较普遍接受的电化学混合电位理论。根据电化学混合电位理论，化学镀铜发生在水溶液与具有催化活性的固体界面，由还原剂将铜离子还原成金属铜层。其氧化还原反应得失电子过程可以表达为：



还原反应：$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$



氧化反应：$R \longrightarrow O + 2e$

上式中，R 为还原剂；O 为还原剂的氧化态；铜离子的还原电子全部由还原剂提供。

4.1.2　如何用电位判断化学镀铜能否进行？

化学镀铜的反应，是在有催化活性的表面上，通过还原剂的作用，使铜离子还原析出，可用下面通式表示：

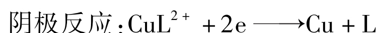


$$Cu \cdot L_m^{2+} + R \longrightarrow Cu \cdot mL + O$$

式中，L 为络合剂；R 为还原剂；O 为氧化体。根据混合电位理论，可以认为该反应是由下面两个电化学反应所构成，这两个反应通过电中和互相制约而同时进行。



阳极反应：$R \longrightarrow O + 2e$



阴极反应：$CuL^{2+} + 2e \longrightarrow Cu + L$

如果知道了上述两个式子的可逆电位，就能预测化学镀是否能进行。

4.1.3　如何用电位-pH 值图判断化学镀铜能否进行？

可以通过碳水体系、磷水体系、铜水体系的电位-pH 值图对化学镀铜的热力学可能性进行分析。铜-碳-水体系、铜-磷-水体系电位-pH 值叠加图如图 4-1、图 4-2 所示。

从简单离子电位-pH 值图可以看出，在不含络合剂情况下，甲醛和次磷酸作为还原剂其反应的 pH 值分别为 $-2 \sim 6.2$ 和 $-2 \sim 4.2$，反应的值范围较窄。实际上，如果不加络合剂时化学镀液极不稳定，不可能有什么实际用途。络合剂的加入使得铜离子在不同 pH 值下稳定存在，同时降低了其还原电位。图 4-3 所示为铜和铜离子在络合剂存在情况下的电位-pH 值图。从图中可以看出反应的 pH 值范围变宽。

甲醛的还原能力与 pH 值的关系还表现在还原电位的大小上。在中性或酸性介质中：

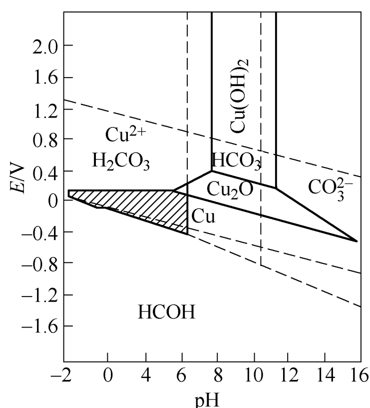


图4-1 铜-碳-水体系的电位-pH值图

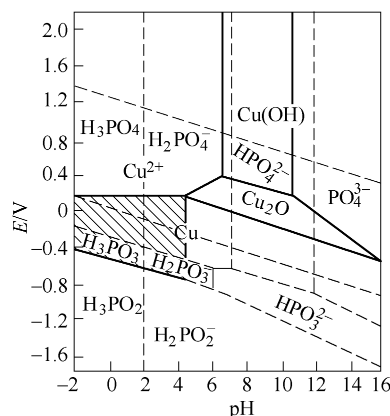
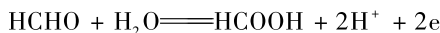


图4-2 铜-磷-水体系的电位-pH值图



$$HCHO + H_2O = HCOOH + 2H^+ + 2e$$

$$E^{\ominus} = -0.056 - 0.06\text{pH 值}$$

在pH值>11的介质中：



$$2HCHO + 4OH^- = 2HCOO^- + H_2\uparrow + 2H_2O + 2e$$

$$E^{\ominus} = -0.32 - 0.12\text{pH 值}$$

甲醛必须在pH值>11的碱性介质中，才具有还原铜离子的能力。甲醛的还原能力随pH值的增加而提高，如图4-4所示。

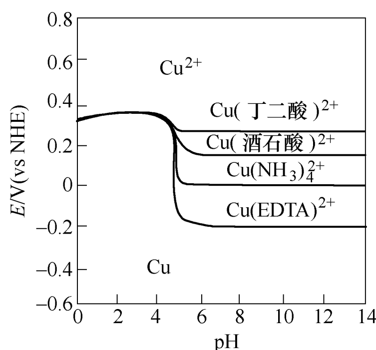


图4-3 金属络合离子的电位-pH值图

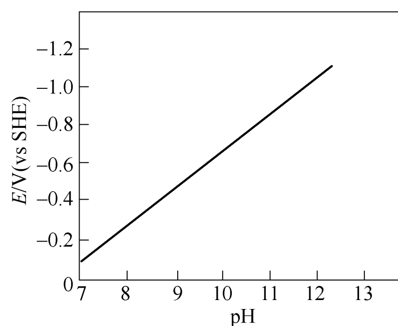


图4-4 甲醛的还原电势与镀液pH值的关系

注：EDTA · 2Na浓度为40g/L，

HCHO浓度为15mg/L，温度为25℃。

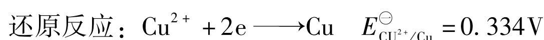
4.1.4 用于化学镀铜的还原剂有哪些？

可以作为化学镀铜液的还原剂很多，有甲醛（HCHO）、次磷酸盐（NaH_2PO_2）、胺硼烷（DMAB）、硼氢化钠（$NaBH_4$）等。目前，工业上普遍采用的还原剂是还原能力强而价格便宜的甲醛，其缺点是生产过程中会产生有害的甲醛蒸气。目前开发的甲醛的替代物有乙醛酸、次磷酸钠、Co^{2+}、Fe^{2+}、二甲基胺硼烷（DMAB）等。其中，以乙醛

酸为还原剂的化学镀铜具有镀层性能好、与基体结合力好且能降低环境污染等优点，但沉积速率较低且乙醛酸价格较高。DMAB 为还原剂的化学镀铜能够在较低的 pH 值下反应，不会产生对环境有害的气体且具有稳定的沉铜速率，但其缺点是原料价格昂贵且沉积层含有硼导致镀层电阻率上升。以低价金属盐（如 Co^{2+}、Fe^{2+}）为还原剂的优点是镀液 pH 值较低。在弱酸性或中性环境下，可以避免在高 pH 值的情况下对镀件造成腐蚀，但操作温度较高。

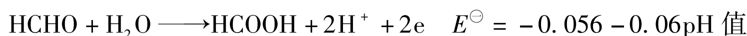
4.1.5　甲醛还原铜的机理是什么？

化学镀铜过程是作为还原剂的甲醛将处于同一溶液中的 Cu^{2+} 还原析出金属的过程，从反应结果来看，总反应是两个半反应组成的氧化还原电池反应，每个电极反应和对应的电极电位如下：


还原反应：$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu \quad E^{\ominus}_{CU^{2+}/Cu} = 0.334V$

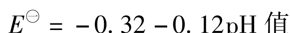
氧化反应：

1）在中性或酸性介质中

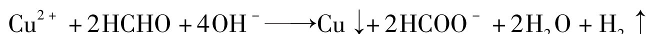

$$HCHO + H_2O \longrightarrow HCOOH + 2H^+ + 2e \quad E^{\ominus} = -0.056 - 0.06pH\text{ 值}$$

2）在 pH 值大于 11 的介质中


$$2HCHO + 4OH^- \longrightarrow 2HCOO^- + H_2\uparrow + 2H_2O + 2e$$

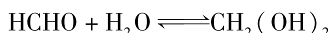

$$E^{\ominus} = -0.32 - 0.12pH\text{ 值}$$

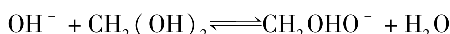
可见，甲醛必须在 pH 值大于 11 的碱性介质中，才具有还原作用，其总反应为


$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^- \longrightarrow Cu\downarrow + 2HCOO^- + 2H_2O + H_2\uparrow$$

4.1.6　在 Pt 电极上甲醛的还原机理是什么？

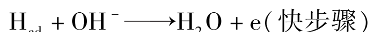
甲醛在 Pt 上的反应如下：

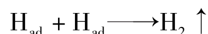

$$HCHO + H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)_2$$


$$OH^- + CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons CH_2OHO^- + H_2O$$

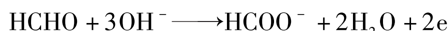

$$CH_2OHO^- \longrightarrow CHOHO^-_{ad} + H_{ad}\text{（在 Pt 基体上）}$$


$$CH_2OHO^-_{ad} + 2OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2H_2O + 2e\text{（慢步骤）}$$


$$H_{ad} + OH^- \longrightarrow H_2O + e\text{（快步骤）}$$


$$H_{ad} + H_{ad} \longrightarrow H_2\uparrow$$

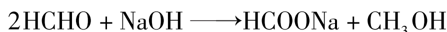
甲醛在 Pt 上的总氧化反应为


$$HCHO + 3OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2H_2O + 2e$$

4.1.7　在甲醛作为还原剂的化学镀铜过程中存在哪些副反应？

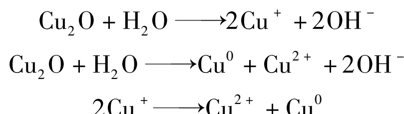
除主反应外，在甲醛作为还原剂的化学镀铜过程中还存在着 3 个副反应：康尼查罗反应、Cu^+ 的歧化反应和氧化亚铜的产生。

（1）康尼查罗反应　甲醛在碱性溶液中，将会迅速地发生歧化反应，产生它自身的氧化还原产物。这种反应消耗了大量的甲醛，同时也产生了甲酸。甲酸会使二价铜的还原被阻止在一价铜的状态，引起镀液过早老化，反应如下：


$$2HCHO + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

不管化学镀铜液处于使用状态，还是闲置状态，上述反应一直在进行着。根据分析，每存放24h要消耗1~1.5g/L的甲醛，对于放置不用的化学镀铜液，几天后因歧化反应，大部分甲醛会变成甲醇和甲酸。与此同时氢氧化钠也会大量消耗，使溶液pH值变低。因此，放置不用的化学镀铜溶液重新起用时，必须重新调整pH值，并补加足够的甲醛。

（2）Cu^+的歧化反应　在碱性溶液中，Cu^+易发生歧化反应，反应如下：



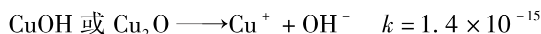
$$Cu_2O + H_2O \longrightarrow 2Cu^+ + 2OH^-$$

$$Cu_2O + H_2O \longrightarrow Cu^0 + Cu^{2+} + 2OH^-$$

$$2Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu^0$$

反应的结果会产生细小的铜粒子。这些细微铜粒不规则地分散在整个溶液中。产生这种现象的原因是，在溶液中存在有大量可还原的Cu^{2+}的情况下，所形成的任何一价铜离子不可能被还原成金属铜。由此，化学镀液便由非催化反应转变到自催化反应，这种反应不是在被镀件的催化表面上，而是发生在溶液的内部，所以必将促使镀液发生自然分解。

（3）产生氧化亚铜　甲醛在碱性溶液中，不仅能把二价铜还原成金属铜，而且还能将它部分地还原成一价铜，从而导致CuOH、Cu_2O的产生。假使镀液中没有Cu^+的络合剂，这些氧化物只有极少量地被溶解，反应如下：



$$CuOH \text{ 或 } Cu_2O \longrightarrow Cu^+ + OH^- \quad k = 1.4 \times 10^{-15}$$

4.1.8　以甲醛和次磷酸盐作为还原剂的化学镀铜工艺各有什么特点？

以甲醛作为还原剂的化学镀铜工艺的优点是原料易得，较便宜，工作温度较低。其缺点是镀液不稳定，甲醛在碱性溶液中会发生自身氧化还原反应而损耗，同时甲醛有毒，污染环境。

次磷酸盐镀液没有毒雾溢出，没有副反应，因此没有甲醛和碱的浪费。镀液有很长的使用寿命，能得到厚1μm的镀层。在槽壁和辅助设备上无镀层沉积，节约了维护和清洗时间。

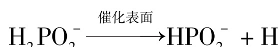
4.1.9　以次磷酸盐作为还原剂的化学镀铜工艺镀液中为什么保持适当数量的镍离子？

次磷酸钠的氧化反应必须在催化表面上发生。金属的催化活性的次序为：Au > Ni > Pd > Co > Pt > Cu。

由于反应不被沉积的铜催化，故已被催化的表面为铜所覆盖时（通常 < 1μm），反应便停止进行。如果在镀液中加入少量镍离子，能被还原成催化活性很高的金属镍，使自催化反应得以继续进行。这样，即使反应进行60min后，化学镀铜的速率仍能维持恒定。因此，镀液中必须保持适当数量的镍离子。

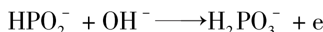
4.1.10　次磷酸钠还原铜的机理是什么？

镀液中的主要氧化还原反应是铜离子还原成金属铜和次磷酸根离子氧化成亚磷酸根离子。由于反应只能在催化表面上发生，故第一步反应是还原剂的去氧反应：



$$H_2PO_2^- \xrightarrow{\text{催化表面}} HPO_2^- + H$$

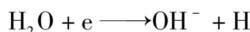
生成的HPO_2^-和OH^-反应生成$H_2PO_3^-$并释放电子：



$$HPO_2^- + OH^- \longrightarrow H_2PO_3^- + e$$

Cu^{2+}和 Ni^{2+}得到电子还原成金属。

水与 Cu^{2+}和 Ni^{2+}争夺电子发生下述反应：



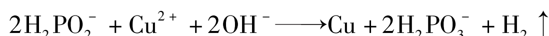
$$H_2O + e \longrightarrow OH^- + H$$

式中生成的氢原子结合成氢气。



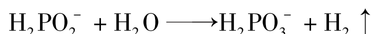
$$H + H \longrightarrow H_2 \uparrow$$

化学镀铜的主要反应：



$$2H_2PO_2^- + Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu + 2H_2PO_3^- + H_2 \uparrow$$

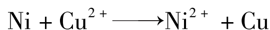
化学镀铜的副反应：



$$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + H_2 \uparrow$$

产生副反应的原因是铜离子浓度过低，$H_2PO_2^-$含量过高，使上式得以进行。这时沉铜速率降低，溶液中大量析氢。

生成的金属镍催化次磷酸盐的氧化反应并与溶液中的铜离子反应：



$$Ni + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu$$

对镀层的电子能谱化学分析（ESCA）没有发现镍沉积，这说明金属镍又进入了溶液中。

4.2　化学镀铜层的性质

4.2.1　化学镀铜与电镀铜的性质有什么不同？

化学镀铜与电镀铜性质比较如表 4-1 所示。化学镀铜与各种电镀铜在抗拉强度、伸长率、通孔连接可靠性等性能的比较如图 4-5 ~ 图 4-7 所示。

表 4-1　化学镀铜与电镀铜性质比较

项　　目	化学镀铜	电镀铜
铜含量(质量分数,%)	≥99.2	≥99.9
密度/(g/cm^3)	8.8 ±0.1	8.92
抗拉强度/MPa	207 ~550	205 ~380
伸长率(%)	4 ~7	15 ~25
硬度　HV	200 ~380	45 ~70
电阻率/μΩ · cm	1.92	1.72

化学镀铜层力学性能的主要指标是延展性和韧性。化学镀铜层的延展性和韧性都比金属铜差，特别是操作不当时。

一般认为，在镀液中加入合适稳定剂，既可以稳定镀液，又可以改善操作条件，也有利于得到力学性能良好的铜镀层。

4.2.2　热处理对镀层延展性的影响是什么？

化学镀铜层的延展性随着镀层的存放时间会逐步改善，这说明在环境温度下，镀层内的氢气也可能扩散脱离。一种化学镀铜层延展性、氢含量与 150℃下退火时间的关系曲线如图 4-8 所示。由该图可见，随加热时间延长，镀层的延展性得到改善；退火至 24h 后，镀层延展率达到某一常数。与之相对应的是镀层中氢含量随退火时间而降低，

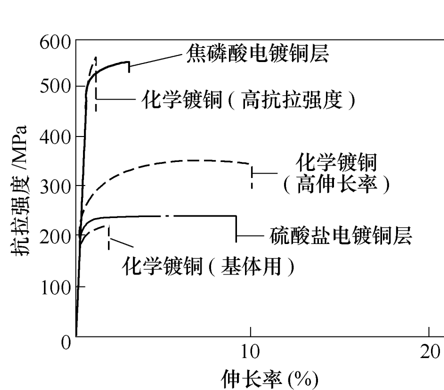


图 4-5 各种镀铜层镀后抗拉强度和伸长率的关系

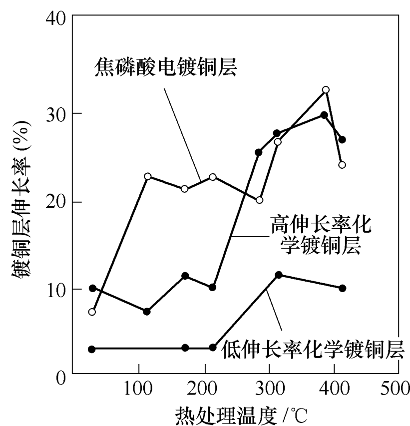


图 4-6 各种镀铜层镀热处理温度与伸长率

同样在 24h 后，氢含量降低至某一常数水平。由氢含量曲线可见，镀层中存在有两种氢：一种为可扩散的氢，退火时可除去；另一种为残留氢，退火是无法除去的；除氢和镀层延展性的改善之间存在密切的关系。

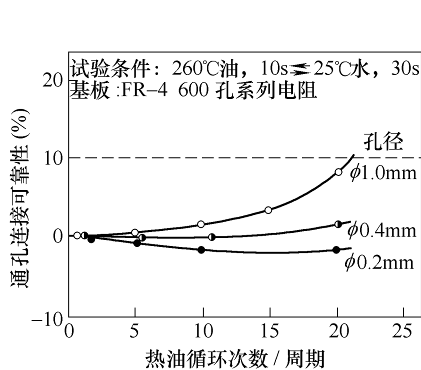


图 4-7 叠加法小直径通孔 PWB 的通孔连接可靠性

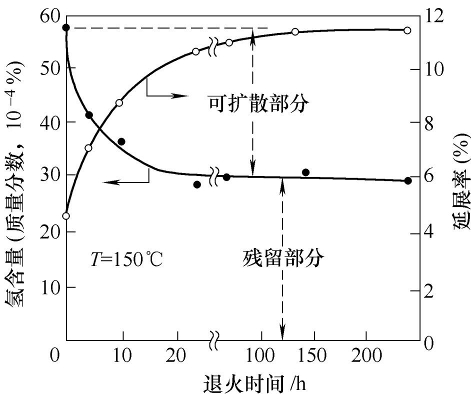


图 4-8 退火时间对化学镀铜层中氢含量和延展性的影响

4.2.3 添加剂对镀层延展性的影响是什么？

在 EDTA 作为络合剂的化学镀铜液中加入各种添加剂，会对镀层延展性有不同的影响，如表 4-2 所示。从表中可看出，在化学镀铜液中，单独加入 2-MBT（2-巯基苯并噻唑）、硫氰酸钾等，对改善镀层延展性没有效果；1,10-菲啰啉、亚铁氰化钾等比 2-MBT、硫氰酸钾稍好；单一添加剂对改善镀层延展性的作用不大。

表 4-2 各种添加剂在 70℃时对镀层延展性的影响

调节剂	浓度/(mg/L)	折弯次数	添加剂	浓度/(mg/L)	折弯次数
2-MBT	1～10	0	α,α′-联吡啶	1～10	1～3
硫氰酸钾	1～100	0	1,10-菲啰啉	0.1～10	1～2
硫化钠	1～100	0	亚铁氰化钾	1～100	1～2
			亚硝基五氰铬铁酸钠	1～100	1～2

各种调节剂与α，α′-联吡啶并用在70℃时对镀层延展性的影响如表4-3所示。从表中可看出，α,α′-联吡啶与其他添加剂并用，可使镀层的韧性有改善，用电子显微镜观察其表面是光滑的。α,α′-联吡啶与其他调节剂并用。

表4-3　各种调节剂与α，α′-联吡啶并用在70℃时对镀层延展性的影响

混合调节剂(α,α′-联吡啶浓度10mg/L)	浓度/(mg/L)	折弯次数
α,α′-联吡啶+硫氰酸钾	0.1~100	1~13
α,α′-联吡啶+亚铁氰化钾	1~100	9~13
α,α′-联吡啶+亚硝基五氰铬铁酸钠	1~100	13~20

4.2.4　氰化物对镀层延展性有何影响?

氰化物可显著提高镀层的延展性：一般情况下，在没有添加氰化物的镀铜溶液中，所沉积出铜层的氢含量为0.01%~0.02%（质量分数）。化学镀铜层的脆性是由于内部空穴中氢的压力效应所引起。

在化学镀铜溶液中加入氰化物在较高温度下（75℃），所获得的铜镀层，其空穴密度可大大降低。据测定，120nm厚的铜层（镀液中无氰化物后，液温60℃）的空穴密度为9×10^{15}个/cm^3，而在相同的镀液中加入氰化物后（液温75℃），测得同样厚度的铜层的空穴密度为9×10^4个/cm^3。由于空穴密度降低，导致镀层内部的氢压力效应降低。

4.2.5　表面活性剂对镀层延展性有何影响?

在化学镀铜溶液中，加入表面活性剂，能降低溶液的表面张力，使来自沉积表面的氢气泡容易脱离表面逸出，从而达到改善镀层质量的目的，如表4-4所示。

表4-4　表面活性剂对镀层延展性的影响

浓度/(mg/L)	洗涤剂		Ethomeenc　C-25		Lipono　X-H		PEG-1000	
	等级	折弯次数	等级	折弯次数	等级	折弯次数	等级	折弯次数
0	C	4	C	4	C	4	C	4
0.1	C	4	C	5	C	4	C	5
1	C	4	B	7	B	5	B	6
10	C	4	B	5	B	4~5	B	6
100	C	5	A	6	B	6	B	6
500	B	5	A	7	A	8	B	7~8
1000	C	4	A	7	A	7~8	B	8~9

注：A—优秀；B—好；C——一般；Ethomeenc C-25、Lipono X-H、PEG-1000为非离子型表面活性剂。

从表4-4可见，在镀液中添加阴离子型表面活性剂（例如洗涤剂）时，对改善镀层的延展性效果不明显。添加非离子型表面活性剂，浓度500mg/L时，所获得镀层的延展性和韧性都很好，镀层表面光泽也有明显提高。

4.2.6　搅拌和过滤对镀层性质有什么影响?

1）搅拌可以促使附着在镀件表面上的氢气泡脱离，降低铜层中的氢含量，降低空

穴密度，减小氢脆。

2）过滤可以将镀铜溶液中的铜颗粒、有机物除去，以防止镀层中的有机物夹杂，而导致晶体尺寸变化太大或发生位错。

4.3　化学镀铜工艺

4.3.1　优良的化学镀铜工艺应具有哪些特点？

1）当温度降至室温时，化学镀应能停止。

2）副产品积累少，镀液寿命长。

3）镀液中 Cu^{2+} 含量较低，因此带出损失少。

4）镀液对环境污染小。

5）发生的副反应很少。

6）适用于对碱敏感的基体。

7）很好的稳定性和较长的保存期。

8）废水处理简单。

9）对于大多数基体有很好的结合力。

4.3.2　化学镀铜液的主盐由什么组成？

化学镀铜液的主盐大多采用硫酸铜，在镀液中的硫酸铜浓度为 0.07mol/L 时，镀速达到最大值。当浓度进一步上升的时候，溶液的稳定性下降。随着镀液的老化，其中生成的硫酸钠的浓度增加导致溶液性能下降。也有人采用 $CuCl_2$ 作为化学镀铜的主盐来提高镀液的使用寿命。另外，硫酸盐的积累将导致镀液黏度的上升，致使镀层质量下降。也有以氧化铜为主盐的镀液，在特殊的场合也有人采用酒石酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜等作为化学镀铜的主盐。

4.3.3　影响化学镀铜速率的因素有哪些？

化学镀铜溶液中铜盐含量越高，镀速越快；但是当其含量继续增加达到某一定值后，镀速变化不再明显。铜盐浓度对于镀层性能的影响较小，然而铜盐中的杂质可能对镀层性质造成很大的影响。Cu^{2+} 及甲醛浓度对化学镀铜速率的影响分别如图 4-9、图 4-10所示。

4.3.4　甲醛的还原作用与镀液的 pH 值有什么关系？

甲醛的还原作用与镀液的 pH 值有关，只有在 pH 值大于 11 的碱性条件下，它才具有还原铜的能力。镀液的 pH 值越高，甲醛还原铜的作用越强，镀速越快。但是镀液的 pH 值过高，容易造成镀液的分解，降低了镀液的稳定性。因此，大多数化学镀铜溶液的 pH 值都控制在 12 左右。不同 pH 值甲醛浓度对化学镀铜速率的影响如图 4-11 所示。

从图 4-11 中可以看出，甲醛浓度在 2g/L 以下时，增加镀液中的甲醛浓度，可显著提高化学镀铜速率，几乎呈线性增加。在甲醛浓度较大时，化学镀铜速率变化不再明显。而且浓度大时，镀液的稳定性随之下降，不利于操作。

4.3.5 镀液中常用的络合剂有哪些？

在镀液中，加入适量的络合剂，形成稳定的络合物，有利于细化晶粒，也有利于提高沉积速率及溶液的稳定性，改善化学镀层的性能。常用的络合剂有 EDTA、乙二胺、三乙醇胺等。碱性溶液中含不同络合剂时溶液氧量随时间的变化如图 4-12 所示。

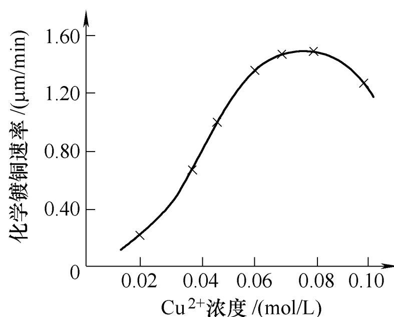


图 4-9 Cu^{2+} 浓度对化学镀铜速率的影响（60℃ HCHO 16mL/L）

注：甲醛体积分数为 1.6%，温度为 60℃。

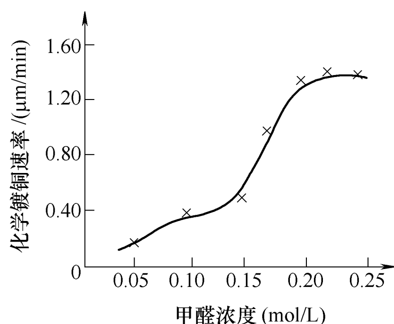


图 4-10 甲醛浓度对化学镀铜速率的影响

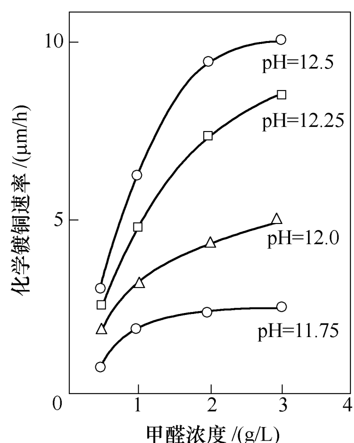


图 4-11 不同 pH 值下甲醛浓度对化学镀铜速率的影响

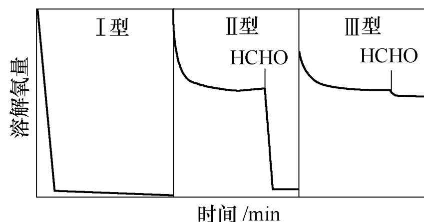


图 4-12 碱性溶液中含不同络合剂时溶解氧量随时间的变化

Ⅰ型—乙二胺，四乙基二胺，三亚乙基四胺，苯胺，酒石酸盐 Ⅱ型—三乙醇胺，亚硝基氯代乙酸 Ⅲ型—EDTA，二亚乙基三乙胺五乙酸（DTPA）

可以看出，采用 EDTA 为络合剂，氧化铜 Cu_2O 生成大为减少，镀液使用寿命大大延长。常用的络合剂有酒石酸钾钠、乙二胺四乙酸四钠，还有柠檬酸、三乙醇胺等。

4.3.6 常见的 Cu^+ 和 Cu^{2+} 络合剂、络离子形式及稳定常数是什么？

常见的 Cu^+ 和 Cu^{2+} 络合剂、络离子形式及稳定常数如表 4-5 所示。

表 4-5　Cu^{+} 和 Cu^{2+} 常见络合剂

中心离子	络合剂		络离子的存在形式	稳定常数 pK
	名称	分子式		
Cu^{+}	氨	NH_3	$[Cu(NH_3)_2]^{+}$	10.8
	氰化物	NaCN	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	30.30
	硫脲	NH_2CSNH_2	$[Cu(CSN_2H_4)_4]^{+}$	15.39
	乙二胺	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	$[Cu(C_2H_8N_2)_2]^{+}$	10.8
	α,α-联吡啶	$(C_5H_4N)_2$	$Cu[(C_5H_4N)_2]_2^{+}$	14.2
	硫代硫酸盐	$Na_2S_2O_3$	$[Cu(S_2O_3)]^{-}$	13.84
Cu^{2+}	氨	NH_3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	13.32
	肼	N_2H_4	$[Cu(N_2H_4)]^{2+}$	6.67
	乙酰丙酮	$CH_3COCH_2COCH_3$	$Cu(CH_3COCHCOCH_3)_2$	16.34
	8-羟基喹啉-5-磺酸	$C_9H_6ONSO_3H$	$Cu(C_9H_6ONSO_3)_2$	21.87
	乳酸	$CH_3CHOHCOOH$	$Cu(CH_3CHOHCOO)_2$	4.85
	水杨酸	$C_6H_4OHCOOH$	$Cu(C_6H_4OHCOO)_2$	18.45
	酒石酸	$C_4H_6O_6$	$[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$	6.51
	乙二胺	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	$[Cu(C_2H_4N_2H_4)_4]^{2+}$	21.0
	α,α-联吡啶	$(C_5H_4N)_2$	$Cu[(C_5H_4N)_2]_3^{2+}$	17.08
	10-菲啰啉	$C_{12}H_8N_2$	$[Cu(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$	20.94
	柠檬酸	$C_6H_8O_7$	$[Cu(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$	14.2
	乙二胺四乙酸	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	$CuEDTA^{2-}$	18.8

在以上络合剂中，酒石酸是最早使用、现仍被广泛使用的络合剂，特别适合于室温和低沉积速率时使用，也较易进行污水处理，但不适于高沉积速率体系。EDTA 盐也是化学镀铜溶液广泛使用的络合剂，其污水处理比较容易，沉积速率快，但 EDTA 价格昂贵。三乙醇胺作为络合剂，可获得极快的沉积速率，但镀层外观粗糙呈灰色。柠檬酸盐作为络合剂的沉积速率小于三乙醇胺，大于酒石酸盐类络合剂的沉积速率，但其镀液极易使表面钝化，并随 pH 值增高钝化加快，从而降低沉铜速率。可见，EDTA 和酒石酸盐适用于化学镀铜。目前化学镀铜液所使用的络合剂，正向混合络合剂方向发展，如用酒石酸盐代替部分价昂的 EDTA 可降低成本，提高经济效益。

4.3.7　酒石酸盐和 EDTA 镀液的沉铜速率有什么不同?

（1）酒石酸盐　化学镀溶液中铜离子的分布如图 4-13 所示。从图中可看出，在化学镀铜溶液中，当酒石酸盐浓度超过 10^{-2}mol/L，镀液基本没有游离铜离子存在。

在酒石酸钾钠化学镀铜溶液中，改变酒石酸钾钠与二价铜离子的浓度（mol/L），在无添加剂时，对沉积速率有很大影响；有添加剂时，影响不大。设 $R = c$（酒石酸钾钠）/c（Cu^{2+}），当 $R > 3$ 时，沉铜速率随 R 值增大而提高。$R = 6$ 时，镀液自然分解（见图 4-14）。

当 $R < 3$ 时，沉铜速率虽有所提高，但镀液的稳定性变差。

（2）EDTA 镀液　与酒石酸盐溶液相比，其沉铜速率快。EDTA 镀液在有、无添加剂时浓度对沉积速率和镀层外观都没有大的影响。Cu-EDTA 络合物的形体分布如图 4-15 所示。从图中看出，在化学镀铜溶液中，随着 EDTA 二钠盐浓度的增加，铜络离子的含量也越来越多，当其超过 10^{-16}mol/L 时，基本上不存在游离铜离子。

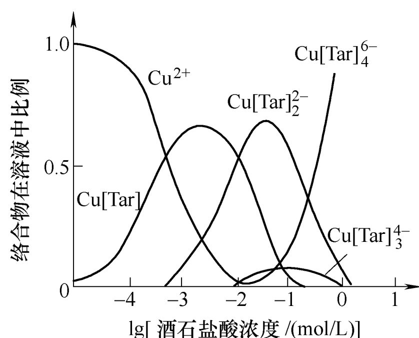


图 4-13　化学镀溶液中铜离子的分布

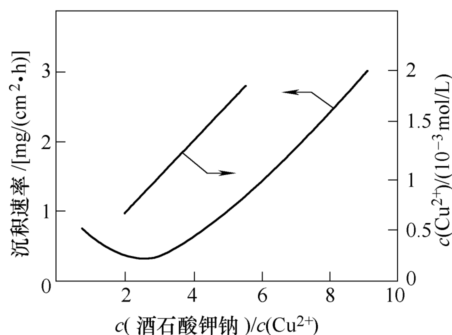


图 4-14　酒石酸钾钠与二价铜离子的浓度比对沉积速率的影响

注：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 浓度为 0.6mol/L，HCHO 浓度为 0.5mol/L，pH 值为 12.5，温度为 25℃。

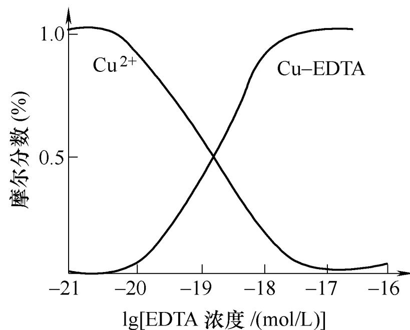


图 4-15　Cu-EDTA 络合物的形体分布

4.3.8　三乙醇胺、柠檬酸盐、甘油、ATMP 作为络合剂时沉铜速率的区别是什么？

（1）甘油　用甘油作为络合剂的镀铜液的沉铜速率随甘油浓度增加而有所减少。沉铜速率与 pH 值的关系和酒石酸盐液相反，即随 pH 值增加而降低。这是因为在甘油镀液中，pH 值高时表面易钝化，当 pH 值 = 13.3 时，由于镀件表面钝化能使沉铜过程中断。产生这种现象的原因是络合剂本身将 Cu^{2+} 还原成 Cu_2O 所导致。

（2）三乙醇胺　使用三乙醇胺作为络合剂，只有当 pH 值大于 12 时，才能生成镀层，沉铜速率极快。镀层外观粗糙呈灰色。当 pH 值小于 12.5 时，表面易钝化，沉铜速率逐渐降低。

（3）ATMP　用 ATMP 作为 Cu^{2+} 络合剂镀液的沉铜速率与 $c(\text{ATMP})/c(Cu^{2+})$ 之比有关。当比值为（2～3）∶1 时，沉铜速率稳定；比值大于（2～3）∶1，沉铜速率下降。

（4）柠檬酸盐　柠檬酸盐溶液的沉积速率小于三乙酸胺，大于酒石酸镀液。

4.3.9　什么是混合络合剂？

混合络合剂的组成应满足两个条件：

1）首先各种络合剂的物质的量之和应与单一络合剂配方中的物质的量相等。

2）其次，各种络合剂的混合比例应适当，否则对沉铜速率有较大影响。在酒石酸钾钠镀液中，即使加入少量的 EDTA，也会使沉铜速率提高（见图 4-16）。但是，当 EDTA 的添加量增加到某一数值时，沉铜速率就趋于稳定。

4.3.10　甲醛为还原剂的化学镀铜中的稳定剂有哪些种类？

当甲醛为还原剂时，化学镀铜过程中稳定剂的种类有以下几种：

（1）含硫化合物　无机含硫化合物如硫代硫酸盐，由于它的使用量非常低，仅为 0.5 × 10^{-6}mg/L，就会使化学镀反应完全停止。因此，在使用时要注意控制添加量。Na_2S 的用量为 0.01 ~ 0.2mg/L。有机硫化合物如烷基巯基化合物，［$CH_3(CH_2)_nSH$］（此处 n = 7 ~ 15），它的特点是在碱性溶液中相当稳定，适用于甲醛作为还原剂的化学镀铜溶液，使用浓度为 0.0001 ~ 0.001mol/L。十二烷基硫醇用量为 100mg/L。

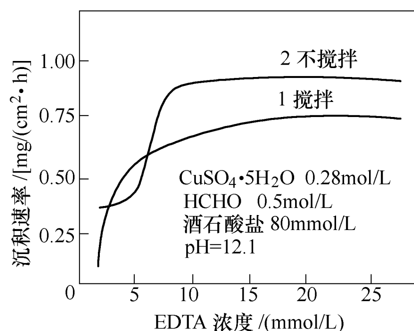


图 4-16　在酒石酸盐镀液中加入 EDTA 的浓度与沉积速率的关系

（2）含氮杂硫化合物　某些含氮杂硫化合物能与 Cu^+ 形成四面体络合物，而不与 Cu^{2+} 络合，例如邻菲咯琳（1,10-菲咯琳）、2,2′-哇琳、2,9-二甲基菲咯琳等。此外，联吡啶也有菲咯琳的类似作用，但比菲咯琳的效果好。所有上述的含氮化合物，都只能少量地使用，否则不仅会极大地降低沉铜的速率，而且还只能获得色泽较暗的镀层。

（3）含有硫和氮的化合物　这类含硫和氮的化合物有硫脲、2-巯基苯并噻唑（2-MBT）、绕丹酸等。2-巯基苯并噻唑、绕丹酸对镀液的稳定性有较好的效果，但对沉铜速率影响很大，使用浓度低，不能起到稳定镀液之功能；使用浓度高，会中止沉铜反应。2-巯基苯并噻唑的使用量为（5 ~ 80）× 10^{-6}mg/L，过量的 2-MBT 还会使铜镀层变暗。绕丹酸使用量为（1 ~ 50）× 10^{-6}mg/L，它可使 2-MBT 的使用获得镀层不发暗的优点，正常情况下冬天宜采用使用浓度的下限，夏天用上限。

（4）硒化合物　与硫化合物具有同样的效果，同时，它们还具有在高的 pH 值下较稳定的优点，使用含量接近硫化物时，也不会使镀层发黑，例如苯基硒乙酸、硒代氰酸盐和硒代氰酸。由于这些化合物价格昂贵和且具有剧毒，选用时应当慎重。

4.3.11　甲醛为还原剂的化学镀铜中常见的稳定剂及其用量是什么？

常见的化学镀铜的稳定剂及其用量如表 4-6 所示。

表 4-6　化学镀铜稳定剂及其用量

稳定剂名称	用量/(mg/L)	稳定剂名称	用量/(mg/L)
氰化钠	10 ~ 500	甲硫基丁氨酸、胱氨酸、半胱氨酸	0.01 ~ 0.2
氰化钾	1 ~ 3g/L	十二烷基硫醇	100
硫化钾或硫化钠	0.01 ~ 0.2	硫代硫酸酯 R-S-SO_3Me	1 ~ 100
多硫化钾或多硫化钠	0.01	硫代硫酸丙烯醚钠盐	4
硫代硫酸盐($Na_2S_2O_3$)	0.01 ~ 14	2-硫醇基苯并噻唑	20 ~ 40
硫氰化物(NaCNS)或(KCNS)	0.01 ~ 0.2	*N*-甲基罗丹明	30
连二硫酸盐	0.01 ~ 0.2	硫代乙丙酰脲	10
硫脲	0.05 ~ 0.2	1,2-苯并异噻嗪	0.01 ~ 0.2
二硫代氨基甲酸盐	0.01 ~ 0.2	硒代磺酸钾 K_2SeSO_3	100
二乙基二硫代氨基甲酸盐	1 ~ 10	1,2-二硫醇基乙烷	0.01 ~ 0.2
硫代亚氧基二乙酸	0.1	苄基硒硫酸钾	400

（续）

稳定剂名称	用量/(mg/L)	稳定剂名称	用量/(mg/L)
苄基硒代乙酸	1～3	烯醇类 R′—C≡C—R′	25～150
硒代氰乙酸	2	甲基丁醇	25～150
对硝基苯硒代乙酸	160	辛基硫醇	$(1～100)\times10^{-6}$
十二烷基硒代磺酸钾	19	绕丹宁	$(1～50)\times10^{-6}$
苯基硒代乙酸	70	二价硒化合物	$(1～100)\times10^{-6}$
2,2′-联喹啉	10	重金属(Hg^{2+})	$(0.1～25)\times10^{-6}$
2,9-二甲基邻菲啰啉	10	羟乙基纤维素	$(20～100)\times10^{-6}$
V_2O_5	10	甲基戊炔醇	$(20～100)\times10^{-6}$
酒石酸锑钾	30	α,α′-联吡啶	$(10～100)\times10^{-6}$

4.3.12　在酒石酸盐溶液中加入 α, α′联吡啶、二乙基二硫代氨基甲酸钠、氰化钾等化合物对沉积的影响有哪些？

在酒石酸盐溶液中加入 α, α′联吡啶、二乙基二硫代氨基甲酸钠、氰化钾等化合物，对沉积的影响如图 4-17 和表 4-7 所示。

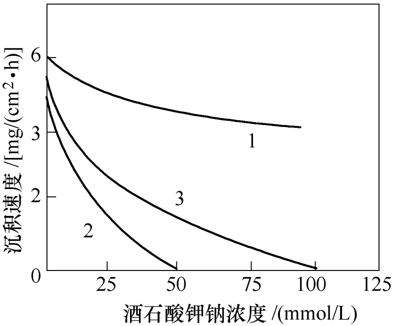


图 4-17　酒石酸盐镀液中添加剂的浓度对沉积的影响

1—α, α′-联吡啶　2—二乙基二硫代氨基甲酸钠　3—氰化钾

表 4-7　添加剂对 EDTA 镀液沉积速率的影响

添加剂	分子式	浓度/(mg/L)	沉积速率/(μm/h)
2-MBT		1～10	10～30
α,α′-联吡啶	$(C_5H_4N)_2$	1～10	5～7
邻菲啰啉	$C_{12}H_8N_2$	0.1～10	5～7
α,α′-二硫代乙二醇	$HSCH_2CH_2SH$	100～10000	7～9
氰化钾	KCN	1～100	4～6
亚铁氰化钾	$K_4Fe(CN)_6$	1～100	4～6

4.3.13　甲醛为还原剂的化学镀铜中加速剂的种类和作用是什么？

一般作为加速剂的有：结构为 N（R^1R^2）$_3$ 的一元胺、铵盐、镍盐、氯化物和钨酸盐等。在 $CuCl_2$ 作为主盐（0.06mol/L）、HCHO 作为还原剂（18mL/L）、N，N，N′，N’-四（2-羟丙基）乙二胺作为络合剂（0.08mol/L）、pH 值为 12.5，温度为 55℃的镀

液中，所用加速剂浓度与沉积速率的关系如表4-8所示。

表4-8　所用加速剂浓度与沉积速率的关系

加速剂	浓度/(mol/L)	沉积速率/(μm/h)
三乙胺	0.1	32
三正丙胺	0.1	35
三(4-溴苯)胺	0.01	27
三苄胺	0.06	32
甲基呱啶	0.06	25
甲基吗啉	0.06	25
三乙基氨基乙醇	0.04	28

4.3.14　甲醛为还原剂的化学镀铜中镀液pH值与沉积速率有什么关系？

镀液pH值与沉积速率的关系如图4-18所示。由图可见，镀液的pH值小于12时，化学镀铜反应基本上不进行；pH值大于12反应可能进行，随镀液pH值增大，化学镀铜沉积速率迅速增加；pH值大于13.5后，镀液开始自动分解。

4.3.15　甲醛为还原剂的化学镀铜中镀液温度与化学镀铜沉积速率的关系是什么？

镀液温度与化学镀铜沉积速率的关系如图4-19所示。温度升高化学镀铜沉积速率迅速增加，但同时镀液稳定性也急剧下降，温度过高镀液会迅速分解。一般以60℃左右的温度为最合适的温度。但从维护镀液稳定性考虑，实际操作中多在室温下进行。在室温下虽然镀速不是很快，但镀液相对稳定，也可以获得满意的铜镀层。

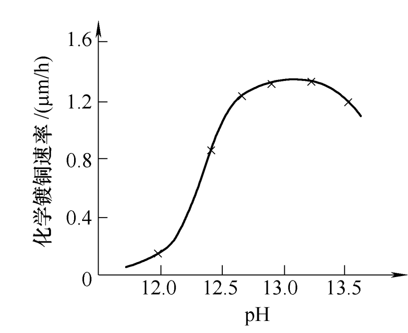


图4-18　镀液pH值与沉积速率的关系

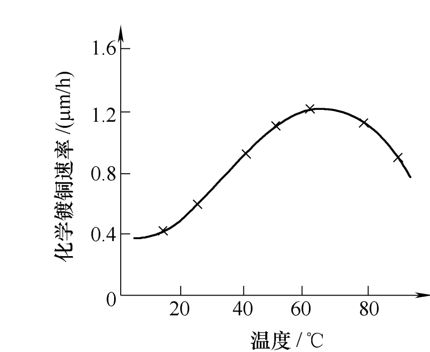


图4-19　镀液温度与化学镀铜速率的关系

4.3.16　以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺是什么？

表4-9为用酒石酸钾钠作为络合剂的5种典型的镀液配方和工艺条件。用EDTA作为络合剂时比相同条件下的酒石酸钾钠作为络合剂的化学镀铜溶液更为稳定，液温可稍微高一些（典型配方见表4-10）。含双络合剂的化学镀铜溶液工作温度范围宽，稳定性较高，可镀厚铜，镀速也较快（典型配方见表4-11）。

表4-9　用酒石酸钾钠作为络合剂的5种典型的镀液配方和工艺条件

配方号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5	10	7	10	5
	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	25	50	22.5	25	22

（续）

配方号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	NaOH	7	10	4.5	15	8～15
	Na_2CO_3			2.1		
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$			2		2
	HCHO	10	10	25.5	5～8	8～12
工艺条件	pH值	12.8	12.9	12.5	12.5～13	12.5
	温度/℃	15～25	15～25	15～25	15～25	15～25
	时间/min	20～30	20～30	20～30	20～30	20～30

注：1号配方比较稳定，主要用于非金属电镀；2号配方不够稳定，但速率较快；3号配方由于有少量镍盐，提高了铜层的结合力；4号、5号配方多用于ABS塑料电镀。

表4-10　用乙二胺四乙酸（EDTA）作为络合剂的化学镀铜配方　（单位：g/L）

配方号	1	2	3	4	5	6
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7.5	7.5	10	10	10	10
EDTA·2Na	15	15	20	20	20	30
NaOH	20	5	3	15	14	7
HCHO	40	6	6		5	12
聚甲醛				9		
NaCN	0.5	0.02	0.1			

注：1～3号配方在40～60℃下使用，由于加入了NaCN，能提高铜层光亮度和可塑性，可用于镀厚铜（20～30mm），但需要时间较长（24～48h），镀液的利用率高，可用于PCB孔金属化。

表4-11　双络合或多络合剂的化学镀铜配方和工艺条件　（单位：g/L）

配方号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14	16	29
	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	16	14	142
	Na_2EDTA	20	19.5	12
	三乙醇胺			5
	Na_2CO_3			9
	NaOH	12	14.5	42
	HCHO	45	15	167
	双联吡啶		0.02	
	亚铁氰化钾		0.01	
工艺条件	pH值	12.5	12.5	11.5
	温度/℃	15～50	40～50	15～50

注：2号溶液含有稳定剂，稳定性较好，沉积速率较快；3号溶液沉积速率可达8～25μm/h，但溶液稳定性较差。

4.3.17　以次磷酸盐和甲醛为还原剂进行化学镀铜的镀液性能有什么区别？

次磷酸盐为还原剂的化学镀铜体系的工艺参数范围很大，镀液寿命长，能自行限制镀层，没有有害的甲醛蒸气，是化学镀铜液的发展方向。但以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜层厚度一般小于1μm，沉积的铜对反应不起催化作用，因此对多层板的孔金属化及印制板的加成法化学镀铜，使用次磷酸盐作为还原剂还需要加入能促进自动催化的金属离子。以次磷酸盐作为还原剂的化学镀铜与以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺两种镀液性能比较如表4-12所示。

表 4-12　以次磷酸盐作为还原剂与以甲醛为还原剂的化学镀铜镀液性能比较

甲醛为还原剂	次磷酸盐为还原剂
逸出有毒的甲醛气体	没有有毒气体逸出
副反应较难抑制,且消耗很多甲醛和碱	副反应较易控制,不消耗碱
要定期清理容器壁上的铜	容器壁上无铜沉积,节约维护费用和时间
镀液使用寿命较短	镀液使用寿命较长
沉积速率较低	沉积速率较高
操作温度较低	操作温度较高

4.3.18　以次磷酸盐为还原剂时铜离子浓度对沉积速率有什么影响?

铜离子浓度对沉积速率的影响如图 4-20 所示。在一定范围内，随着铜离子浓度的增加，沉积速率也增加。如果铜离子浓度降低，则沉积速率也降低，析氢量增加。如果镍离子与铜离子的摩尔浓度比小于 1∶18，尽管铜离子摩尔浓度的增加，当把催化的表面被铜覆盖后，沉积过程仍会完全停止。镍离子与铜离子的摩尔浓度比应保持在 1∶12。当柠檬酸盐的摩尔浓度保持恒定时，铜离子摩尔浓度增加到一定程度镀液将出现沉积，这时镀液不稳定，沉积速率降低。

4.3.19　以次磷酸盐为还原剂时次磷酸钠浓度对沉积速率有什么影响?

次磷酸钠浓度对沉积速率的影响如图 4-21 所示。还原剂的浓度与铜离子浓度相比较过量很多，其比为（3～30）∶1。当比值大于 15∶1 时，沉积速率达到稳定值。还原剂含量过高时，会发生副反应。

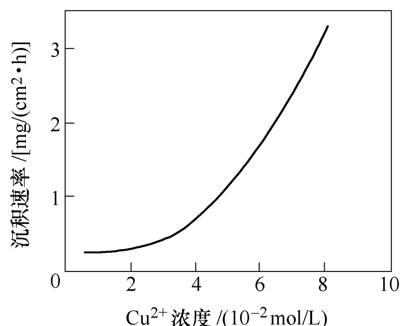


图 4-20　铜离子浓度对沉积速率的影响

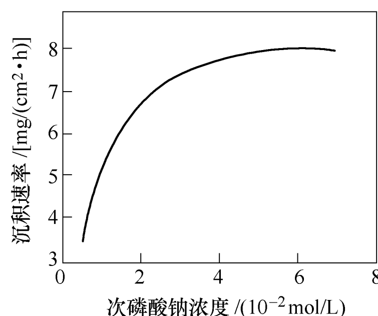


图 4-21　次磷酸钠浓度对沉积速率的影响

4.3.20　以次磷酸盐为还原剂时柠檬酸浓度对沉积速率有什么影响?

浓度增加沉积速率降低是由于柠檬酸根浓度高时游离铜离子浓度低所致。如果柠檬酸盐浓度太低（<0.026mol/L），镀液会变得不稳定而出现沉淀。柠檬酸钠浓度对沉积速率的影响如图 4-22 所示。

4.3.21　以次磷酸盐为还原剂时硼酸对沉积速率有什么影响?

硼酸对沉积速率的影响如图 4-23 所示。镀液中无硼酸时，沉积速率很慢。当硼酸浓度超过 0.025mol/L 时，它以 $B_5O_6(OH)_4^-$ 的形式存在。这些离子能加速沉积反应的电子转移，硼酸浓度大于 0.5mol/L 时，沉积速率不再增加。

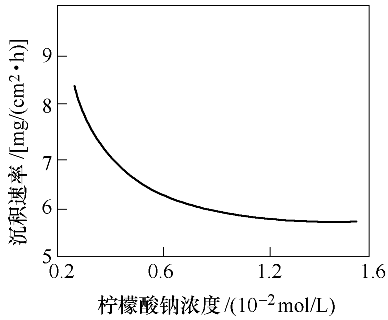


图 4-22　柠檬酸钠浓度对沉积速率的影响

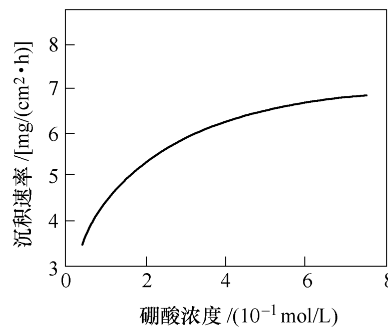


图 4-23　硼酸浓度对沉积速率的影响

4.3.22　以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜工艺中稳定剂的作用是什么?

包含有 Ni^{2+} 的镀液是很不稳定的，会在24h内自发分解析出全部铜。在镀液中加入少量（<0.2mg/L）硫脲或2-巯基苯并噻唑就可以抑制镀液的自发分解。但过量（>1mg/L)的硫脲或2-巯基苯并噻唑会使沉积反应完全停止。在这样的溶液中再添加适当数量的 Ni^{2+} 又可使化学镀继续进行。因此，维持镀液中稳定剂和镍离子适当的数量可使镀液既稳定，又有一定的沉积速率。各种稳定剂对沉积速率的影响如表4-13所示。

表 4-13　各种稳定剂对沉积速率的影响

添加剂	浓度/(mg/L)	沉积速率/[mg/(cm²·h)]
无		6.9
糖精	200[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.9
对甲苯磺酰胺	200[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.9
盐酸胍	15[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.9
硫脲	<0.2[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.7
	0.3[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.1
	>1[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	<1
2-MBT	1[$c(Ni^{2+})$=0.004mol/L]	6.3
	<0.2[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	6.4
	0.6[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	4
	>1[$c(Ni^{2+})$=0.002mol/L]	<1
	0.9[$c(Ni^{2+})$=0.004mol/L]	7.7

由表4-13可见，添加糖精、对甲苯磺酰胺、盐酸胍对沉积速率没有影响，这是由于它们在铜表面吸附很弱的缘故。但在用甲醛作为还原剂的化学镀铜镀液中，添加这些物质能提高反应速率并改变铜的微观结构。由此可见，两种化学镀铜工艺的机理是不同的。添加少量硫脲和2-MBT就使沉积速率大大降低并延长反应的诱导期，这是由于含硫基因强烈地吸附在铜的表面的缘故。

4.3.23　以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中镍离子浓度对化学镀铜的影响有哪些?

经钯催化的基体表面能顺利地进行化学镀铜，当沉积的铜将基体表面全部覆盖以后，由于铜对次磷酸盐的氧化反应无催化活性，这时化学镀铜停止。在溶液中加入少量

镍盐后，镍离子被还原成金属镍，它对次磷酸盐的氧化反应有很强的催化活性，使沉积反应继续进行。镍离子浓度对化学镀铜速率的影响如图 4-24 所示。

4.3.24　以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中沉积速率与温度的关系是什么？

以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中沉积速率与温度的关系如图 4-25 所示。以甲醛和次磷酸钠为还原剂的化学镀铜的第一步反应分别包括 C—H 键和 P—H 键的断裂。C—H 键和 P—H 的键长分别为 0.109nm 和 0.144nm，键能分别为 411.56kJ/mol 和 322.38kJ/mol。因此，次磷酸盐为还原剂的化学镀铜速率较高。

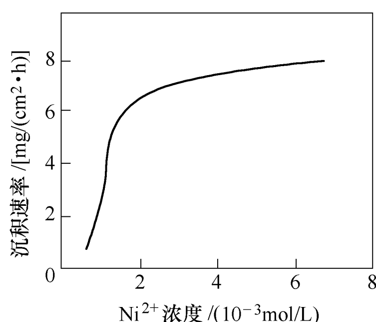


图 4-24　镍离子浓度对沉积速率的影响

注：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.6mol/L，HCHO 0.5mol/L，pH 值 = 12.5，温度 25℃。

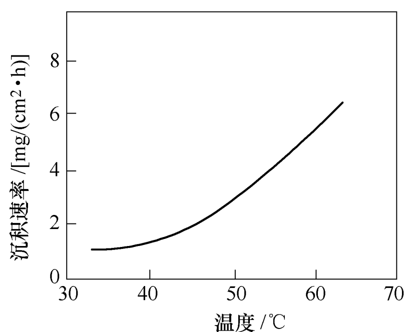


图 4-25　沉积速率与温度的关系

4.3.25　以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中 pH 值对沉积速率的影响有哪些？

以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜中 pH 值对沉积速率的影响如图 4-26 所示，pH 值小于 7.5 时，无铜沉积。pH 值为 7.5 ~ 9 时，开始有铜沉积。pH 值增加时，副反应产生的氢气与沉积铜的摩尔比减少，如图 4-27 所示。pH 值为 9.5 ~ 11.4 时，析氢和沉铜速率都达到最大，副反应产生的氢和沉铜数量的比值稳定。pH 值大于 11.5 时溶液分解。氢离子也影响热力学过程，pH 值高时，柠檬酸根对铜的络合能力增强，铜离子放电困难，但 pH 值高时次磷酸盐的还原能力增强。因此存在一最佳 pH 值。在生产中一般将 pH 值控制在 9 ~ 10。

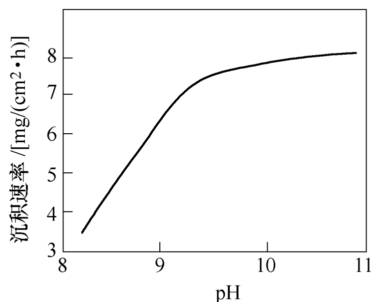


图 4-26　pH 值对沉积速率的影响

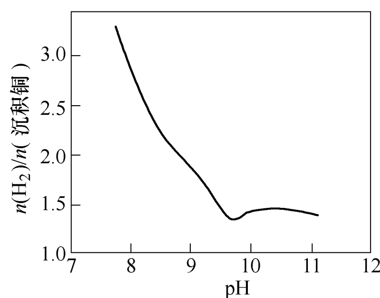


图 4-27　副反应产生的氢气与沉积铜的摩尔比与 pH 值的关系

4.3.26 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么?

以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件如表 4-14 所示。

表 4-14 以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3
组分浓度/(mol/L)	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	6	0.024	0.025
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	15g/L	0.052	0.1
	次磷酸钠($NaH_2PO_3 \cdot H_2O$)	28g/L	0.27	0.3
	硼酸(H_3BO_3)	30g/L	0.5	
	硫酸镍($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	0.5g/L	0.002	0.1
	硫脲或 2-巯基苯并噻唑	0.2mg/L		
	温度/℃	65	65	70
工艺条件	pH 值	9.2	9	7.0
	镀层镍含量(质量分数,%)			<10

4.3.27 以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么?

以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件如表 4-15 ~ 表 4-17 所示。

表 4-15 以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件(Ⅰ)

配方及工艺条件	$CuCl_2$	EDTA·2Na	$KNaC_4H_4O_6$	DMAB	聚乙二醇(相对分子质量 6000)(质量分数,%)	pH 值(H_2SO_4 调节)	温度 T	电流密度 D_k	时间 t
数据	5g/L	5g/L	10g/L	1g/L	10^{-3}	7.0	25℃	0.5A/dm^2	5min

表 4-16 以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件(Ⅱ)

配方及工艺条件	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	DMAB	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	pH 值	温度 T	镀层镍含量(质量分数,%)	时间 t
数据	0.01mol/L	0.1mol/L	0.2mol/L	0.05mol/L	0.08g/L	7.0	80℃	<10	10min

表 4-17 以 DMAB 为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件(Ⅲ)

配方及工艺条件	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	EDTA·2Na	三乙醇	二甲氨基硼烷	1,10-邻菲啰啉	十二烷基磺酸钠	沉积速率	pH 值	温度 T
数据	4g/L	20g/L	50mL/L	4g/L	22μg/L	10mg/L	2 ~ 3μm/h	8.7	60℃

以 EDTA·2Na 和三乙醇胺(TEA)为络合剂,以 DMAB 为还原剂的低碱性化学镀铜液,可以取代以 HCHO 为还原剂的高碱性化学镀铜液(pH 值大于 12)。这种镀液既可减低对聚酰亚胺 PCB 基材或正性光致抗蚀剂等碱敏感材料构成的侵蚀,又可以淘汰有危害性的 HCHO 还原剂。

表 4-16 所示为以二甲氨基硼烷(DMAB)为还原剂的近中性的化学镀 Cu-Ni 合金镀液。镀液中添加可溶性铅化合物,提高化学镀 Cu-Ni 合金镀层中的铜含量,以便获得 90%(质量分数)以上铜的高导电性 Cu-Ni 合金镀层。这些镀液适用于耐碱性较差且要求高导电性镀层的挠性印制板(FPC)、刚-挠性印制板(RFPC)和自动黏结纸带(TAB)等电子部件的化学镀。

4.3.28　以四丁基氢硼化铵为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么?

以四丁基氢硼化铵为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件如表 4-18 所示。

表 4-18　以四丁基氢硼化铵为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	EDTA · 2Na	四丁基氢硼化铵	$(NH_4)_2SO_4$	十二烷基磺酸钠	沉积速率	镀层硼含量(质量分数,%)	pH 值(NaOH 调节)	温度 T	时间 t
数据	0.01mol/L	0.02mol/L	0.05mol/L	30mg/L	100mg/L	4μm/h	<0.1	8.0	60℃	30min

以四丁基氢硼化铵（$(C_4H_9)_4BNH_4$）取代 HCHO 为还原剂的低碱性化学镀铜液，镀液稳定性良好，既不会侵蚀聚酰亚胺基材、多数正性光致抗蚀剂和陶瓷基材等 PCB 材料，也不会危及操作人员的身体健康。

4.3.29　以肼为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件是什么?

以肼为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件如表 4-19 所示。

表 4-19　以肼为还原剂的化学镀铜镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	EDTA · 4Na	水合肼	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	电流密度 D_k	pH 值(H_2SO_4 调节)	温度 T	时间 t
数据	5g/L	5g/L	20g/L	10g/L	$0.2A/dm^2$	7.0	25℃	5min

以水合肼为还原剂的铜镀液特征在于把催化过的 PCB 等非导体基材，浸于含有 Cu^{2+} 盐、Cu^{2+} 还原剂和 Cu^{2+} 络合剂等组成的低温、低 pH 值镀液中，如果没有施加电流，则不会发生还原铜的沉积反应；如果施加电流，则会在阴极镀件表面发生沉积铜反应。然后把沉积铜的 PCB 基材转移到电镀铜溶液中进行电镀。由于这种低温、低碱性镀液不会侵蚀碱溶性阻镀剂，因此催化过的 PCB 基材形成碱溶性阻镀剂图形后，置于含有还原剂的镀液中，接通电源，便可同时引发化学镀铜和电镀铜反应。采用含有还原剂的电镀铜工艺，淘汰了 HCHO 等有害物质造成的环境污染，没有废液排放，降低了成本。PCB 孔内不会产生 H_2，显著地减低了镀层“氢脆”现象，提高了镀铜层的性能。

4.4　化学镀铜工艺的常见缺陷及排除方法

4.4.1　化学镀铜的缺陷有哪些?

1. 镀层有孔隙、空洞、不连续

产生孔隙、空洞、不连续镀层的原因很多。首先可能是化学镀铜预处理存在问题，粗化不均匀、过度或不足都可能使活化后基体表面没有均匀的贵金属催化颗粒存在。其次活化液也可能出现过度消耗或失效的情况，应检查活化液的有效性。还有化学镀铜镀液本身的失调和工艺条件的失当也会引起上述故障。如铜离子浓度或甲醛浓度下降，稳定剂和络合剂浓度过高，温度和 pH 值低，都会使沉铜速率下降而使镀层不连续。化学镀铜的副反应放出氢气泡，如果气泡不及时从镀层表面离开，也会引起孔隙，这时可改进挂具设计和进行搅拌来解决。

有些原因可能不在化学镀铜工艺本身，如镀层在腐蚀气氛中，使部分表面氧化，粗化液的残余酸从有缺陷的基体中渗出后腐蚀镀层等。

2. 镀层的结合力不好

化学镀铜层与基体结合力不好的主要原因是预处理问题，即粗化不足或粗化过度。要注意检查粗化液的浓度、粗化温度和时间。

3. 化学镀铜层的韧性差

化学镀铜层韧性差主要是氢脆、化学镀层原材料质量问题、金属离子稳定剂所引起等。如果化学镀铜副反应产物氢气杂质大量在沉积层内，会使镀层的物理性能变差。

4.4.2　常见的化学镀铜故障的产生原因及排除方法有哪些?

常见的化学镀铜故障产生原因及排除方法如表4-20所示。

表4-20　常见的化学镀铜故障原因及排除方法

缺陷	原因	排除方法
粗化后镀件表面局部或全部不能被水浸润	1)在成形加工过程中表面被硅油、矿物油或从塑料本体中渗出单晶所污染 2)粗化液温度太低,粗化时间短 3)搅拌不均匀 4)粗化液失效 5)塑料件的材料有变化	1)成形加工过程中不允许用脱模油 2)提高粗化液的温度,延长时间 3)加强搅拌 4)更换粗化液 5)改变粗化液配方和工艺条件
粗化后表面发黄、发脆、粗糙过度等	1)粗化液温度过高,时间太长 2)粗化液中硫酸高于正常浓度 3)粗化前使用的有机溶剂浓度高、温度高、时间长 4)机械粗化过度	1)降低粗化温度或缩短粗化时间 2)调整粗化溶液 3)调整溶剂成分、正确掌握溶剂处理工艺条件 4)改变机械粗化方法
活化后表面不变色	1)敏化液失效 2)温度低于10℃ 3)活化液温度低于10℃以下或已失效	1)调整敏化液 2)加温到18~25℃ 3)调整活化液或提高温度
在某些部位上无镀层	1)材料错误 2)外侧公差区被刻蚀 3)粗化迁移 4)在清水中Cr^{3+}含量太高 5)活化不良 6)解胶(加速)不良 7)化学镀液不正常	1)检查原材料 2)检查温度分析粗化液 3)改进清洗检查中和液 4)更换或稀释刻蚀液 5)检查工艺操作(pH值、温度、浓度) 6)检查溶液,必要时更换 7)检查溶液温度、pH值、金属及还原剂含量、稳定剂含量
在化学镀后零件上起泡	1)零件表面脏污 2)注塑模条件不良 3)粗化不良 4)过蚀 5)活化不良 6)海绵状化学镀层	1)重新脱脂 2)检查注塑模条件 3)粗化条件及工艺 4)选择粗化时间和温度 5)检查、调整或更换活化液 6)检查化学镀液,降低化学镀的沉积速率

（续）

缺陷	原因	排除方法
化学镀液易分解	1）镀件清洗不良，有铬、银或钯等金属离子带入化学镀液 2）化学镀液中有沉积物产生 3）配制化学镀液的药品不纯 4）温度过高 5）化学镀液中的 pH 值过高 6）稳定剂浓度低 7）负载量过大 8）补加药品不成比例	1）加强镀件的清洗 2）过滤溶液 3）用化学试剂配制 4）降温 5）降低 pH 值 6）加稳定剂 7）减少负载量 8）按分析补加药品

4.5 化学镀铜液

4.5.1 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的原料配比是什么？

SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的原料配比如表 4-21 所示。

表 4-21 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的原料配比 （单位：g/mL）

原料	1 号	2 号	3 号	原料	1 号	2 号	3 号
SiC 陶瓷颗粒	5	7	9	乙酸	0.75mL	1.5mL	3mL
质量分数为 70% 的硝酸	20mL			硫酸铜	7.5	7.5	7.5
质量分数为 80% 的硝酸		20mL		甲醛	12.5mL	12.5mL	12.5mL
质量分数为 90% 的硝酸			20mL	EDTA·2Na	12.5	12.5	12.5
钨粉	1	2	4	酒石酸钾钠	7	7	7
过氧化氢	5mL	5mL	40mL	亚铁氰化钾	0.005	0.005	0.005
无水乙醇	2mL	4mL	16mL	水	加至 1L		

4.5.2 如何制备 SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液？

1）将 SiC 陶瓷颗粒放入（质量分数）大于 70% 的硝酸中并加以超声振荡，对其进行粗化处理，5min 后取出并用去离子水冲洗，得到具有清洁和粗糙表面的 SiC 陶瓷颗粒。

2）按以下配比和方法配制溶胶：钨粉和过氧化氢反应，反应之后加入无水乙醇和乙酸混合均匀，过滤掉反应剩余物，得到淡黄色溶胶。所配制溶胶的量要能满足下一步骤完全浸没 SiC 陶瓷颗粒的需要。

3）把经粗化处理过的 SiC 陶瓷颗粒浸没在上述溶胶中，辅以超声振荡 10 ~ 20min，使 SiC 陶瓷颗粒在溶胶中均匀分散。

4）把以上处理后的 SiC 陶瓷颗粒放入 300 ~ 350℃ 的干燥箱中干燥 2 ~ 3h，取出冷却。

5）把以上干燥好的 SiC 陶瓷颗粒在氢气气氛下于 760 ~ 800℃ 还原 2 ~ 3h，随炉冷却后取出，得到镀覆钨的 SiC 陶瓷颗粒。

6）按硫酸铜、甲醛、EDTA·2Na、酒石酸钾钠、亚铁氰化钾的配比配置镀液，pH

值用 NaOH 溶液调节在 12～13，温度为 60℃。将上述镀覆钨的 SiC 陶瓷颗粒倒入镀液中，装载量为 10～18g/L。辅以磁力搅拌。

7）反应完全后过滤并在 120～160℃干燥 3～5h，得到铜包裹均匀的 SiC 陶瓷颗粒。

4.5.3　SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液的产品特性是什么？

SiC 陶瓷颗粒表面化学镀铜液具有易于操作，包覆均匀，成本低廉的优势。方法中所需溶胶的量只要能完全浸泡 SiC 陶瓷颗粒即可，同时无需用昂贵的 $PdCl_2$ 或者 AgCl 对陶瓷表面进行活化，省略了敏化步骤。由于铜对钨良好的润湿性和钨自身的催化活性，可以得到厚度均匀附着牢固和色泽光亮的镀铜 SiC 陶瓷颗粒。镀钨层的厚度可以控制在 50～200nm，铜镀层的厚度在 2μm 以下。在金属基复合材料和陶瓷材料的制备中有广泛的应用前景。本品的这种工艺可以适用于其他如 Al_2O_3、石墨等材料的化学镀铜。

4.5.4　硅片化学镀铜液的原料配比是什么？

硅片化学镀铜液的原料配比如表 4-22 所示。

表 4-22　硅片化学镀铜液的原料配比　　（单位：g）

原料	硫酸铜	酒石酸钾钠	甲醛/mL	氢氧化钠	水
含量	1～25	5～125	2～50	1.4～35	加至 1L

4.5.5　硅片化学镀铜的工序是什么？

硅片化学镀铜的工序如下：

1）首先对硅表面进行抛光和清洗处理，然后进行刻蚀。

2）将经过抛光清洗和刻蚀处理的硅片放在含硫酸铜的氢氟酸溶液中，进行化学镀铜晶种，时间为 5s～5min，用水冲洗。

3）最后在以酒石酸钾钠为络合剂、甲醛为还原剂的化学镀溶液中化学镀铜，镀铜时间为 10～30min。

由于铜的自催化作用，可以快速地引发化学镀铜液中铜离子的还原，使得还原出的铜快速地沉积在基底的表面上，得到牢固、光亮和均匀的铜镀层。

4.5.6　硅片化学镀铜液的特性是什么？

避免钯催化剂的使用，改用铜晶种作为催化剂，使得化学镀铜膜的纯度和导电性得到了很大提高。操作简便，溶液稳定性好，价格低廉，且可避免最后化学镀铜膜中杂质金属的引入。由于硅是一种常用的红外窗口材料，以它为基底，由此制备的铜膜可以作为工作电极，很方便地应用在电化学光谱研究中。电化学测试也证明这种铜膜具有和本体铜电极一致的电化学性质。

4.5.7　硅橡胶化学镀铜镀液的三碱溶液的原料配比是什么？

硅橡胶化学镀铜镀液的三碱溶液的原料配比如表 4-23 所示。

表 4-23　硅橡胶化学镀铜镀液的三碱溶液的原料配比　　（单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	原料	1 号	2 号	3 号
氢氧化钠	10	15	20	磷酸三钠	25	35	50
碳酸钠	35	25	20	水	加至 1L		

4.5.8　硅橡胶化学镀铜镀液的粗化、敏化、活化溶液的原料配比是什么？

硅橡胶化学镀铜镀液的粗化、敏化、活化溶液的原料配比如表 4-24 ~ 表 4-26 所示。

表 4-24　硅橡胶化学镀铜镀液的粗化溶液原料配比　（单位：mL）

原料	1 号	2 号	3 号	原料	1 号	2 号	3 号
盐酸溶液	200	150	250	水	加至 1L		

表 4-25　硅橡胶化学镀铜镀液的敏化溶液原料配比　（单位：g）

原料	1 号	2 号	原料	1 号	2 号
氯化亚锡	12	15	水	加至 1L	
盐酸	40mL	40mL			

表 4-26　硅橡胶化学镀铜镀液的活化溶液原料配比　（单位：g）

原料	1 号	2 号	原料	1 号	2 号
硝酸银	5	4	水	加至 1L	
氨水	10mL	10mL			

4.5.9　硅橡胶化学镀铜镀液的原料配比是什么？

硅橡胶化学镀铜镀液的原料配比如表 4-27 所示。

表 4-27　硅橡胶化学镀铜镀液的原料配比　（单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	原料	1 号	2 号	3 号
硫酸铜	18	15	20	亚铁氰化钾	0.01	0.015	0.02
甲醛	10mL	12mL	14mL	氢氧化钠	16	16	16
乙二胺四乙酸二钠	15	12	16	水	加至 1L		

4.5.10　硅橡胶化学镀铜工艺是如何进行的？

硅橡胶化学镀铜工艺如下：

1）将硅橡胶放入三碱溶液中，恒温 80℃ 浸泡 30 ~ 40min 脱脂，然后用去离子水水洗。

2）放入粗化溶液中粗化 2 ~ 3min，然后用去离子水洗净。

3）用敏化溶液对硅橡胶进行浸泡敏化 3 ~ 5min，要求 pH 值为 0.5 ~ 1.9，温度为 18 ~ 25℃，然后用去离子水洗净。

4）用活化溶液对硅橡胶进行浸泡活化 3 ~ 5min，温度为 18 ~ 25℃，然后用去离子水洗净。

5）放入化学镀液中进行化学镀铜，要求镀液的 pH 值为 12 ~ 13 ，温度为 18 ~ 30℃，施镀时间为 25 ~ 40min，即得到镀铜产品。

4.5.11　硅橡胶化学镀铜镀液的产品特性有哪些？

由于采用了上述方案，金属化后的硅橡胶具有良好的导电性能且有良好的柔韧性，可以制作电极，用于微制动器的驱动体或工作头等。因此，通过化学镀的方法实现硅橡胶的金属化是有积极广泛的意义的。有了镀铜层的硅橡胶实现了导电功能，且硅橡胶具有良好的柔韧性，能够实现柔性微制动器的目标，它的力学性能好，不易腐蚀，镀铜层和基材的结合强度较高，这两者保证了长时间的使用寿命，且具有以下优点：

1）化学镀设备简单，节约成本。

2）硅橡胶表面的镀铜层均匀致密且强度较高。

3）以硅橡胶为驱动体的微制动器具有良好的柔韧性、耐蚀性及工作稳定性，可在一定尺寸范围内分割成所需形状，在潮湿和干燥的环境下均能稳定工作。

4.5.12 混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液的原料配比是什么？

混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液的原料配比如表4-28所示。

表4-28 混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	20	20	30	20	20	20	10	20
$EDTA \cdot 4Na \cdot 2H_2O$	45	45	60	45	45	45	20	45
NaOH	20	20	20	20	20	20	20	20
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	30	30	40	20				
$(HCHO)_n$			1	2	1	5	3	4
$NaHSO_3$			2.5	5	2.5	15	7.5	10
OHC—COOH	2.5	2.5			10	1	8	5
α,α′-联吡啶	5×10^{-6}	10×10^{-6}	5×10^{-6}	10×10^{-6}	10×10^{-6}	10×10^{-6}	15×10^{-6}	10×10^{-6}
水	加至1L							

4.5.13 混合型非甲醛还原剂的化学镀铜液可以解决单一还原剂的哪些不足？

通过还原剂的混合使用，可以解决单一还原剂所存在的不足。如还原剂由次磷酸盐和乙醛酸两种成分混合而成，可以在没有金属催化剂的条件下，也可以有较高的沉积速率。又如还原剂由乙醛酸和甲醛加成物两种成分混合而成，不但可以减少单一使用乙醛酸作为还原剂的成本，而且也加快了单一使用甲醛加成物作为还原剂的沉积速率，而且没有污染环境，克服了传统还原剂无法解决的弊病。

4.5.14 聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液的原料配比是什么？

聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液的原料配比如表4-29所示。

表4-29 聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号
无水硫酸铜	8	20	8	8	4.5
抗坏血酸	3.2	8	3.2	3.2	1.5
乙二胺四乙酸	25	60		25	
四水合酒石酸钾钠			20		12
正辛基硫酸钠			0.5		0.03
亚铁氰化钾	0.007	0.007		0.007	
十二烷基苯磺酸钠	0.5	0.5			
六水合硫酸镍	0.8	3.6	0.9	0.8	0.08
硫脲	0.0005	0.008	0.0005	0.0005	0.00004
硼酸	15	30	15	15	6
去离子水	加至1L				

4.5.15 聚酰亚胺薄膜的化学镀铜液各组分的作用是什么？

铜盐用于提供化学镀铜的铜离子。铜盐选自硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的一种或

几种。

抗坏血酸或可溶性抗坏血酸盐为所述化学镀铜液的还原剂。抗坏血酸或可溶性抗坏血酸盐无毒、环保，可在中性条件下还原铜离子，适用于聚酰亚胺表面的化学镀铜。抗坏血酸或可溶性抗坏血酸盐选自抗坏血酸、抗坏血酸钙、抗坏血酸锌中的一种或几种。

络合剂为各种能与铜离子络合的化合物，本品没有特殊要求，例如，可以选自柠檬酸、可溶性柠檬酸盐、酒石酸、可溶性酒石酸盐、苹果酸、可溶性苹果酸盐、乙二胺四乙酸、可溶性乙二胺四乙酸盐中的一种或几种。

金属催化剂为含镍的水溶性盐，所述金属催化剂的加入可以有效地提高镀层结合力。金属催化剂可以选自硫酸镍、氯化镍、醋酸镍中的一种或几种。

稳定剂的加入可以减少化学镀铜液的自发分解，有效地提高化学镀铜液的稳定性，同时也可以调节镀覆速率，使铜沉积物发亮，明显提高镀层的质量。化学镀铜液中稳定剂的浓度不高于50mg/L，以免过多的稳定剂存在而降低镀速，甚至阻止化学镀时铜在聚酰亚胺薄膜表面的沉积反应。稳定剂可以选自2，2′-联吡啶、亚铁氰化钾、菲咯啉及其衍生物、巯基丁二酸、二硫代二丁二酸、硫脲、巯基苯并噻唑、亚巯基二乙酸中的一种或几种。

pH值缓冲剂为本领域技术人员所公知的各类缓冲剂。pH值缓冲剂的加入可以有效阻碍由于少量外加酸、碱使得化学镀铜液的pH值的变化。优选采用硼酸缓冲剂。

根据所提供的化学镀铜液，化学镀铜液中还含有表面活性剂。表面活性剂的加入有助于聚酰亚胺薄膜表面气泡的逸出，降低镀层孔隙率。表面活性剂为常见的各种表面活性剂，例如，可以选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、正辛基硫酸钠、聚氧化乙烯型表面活性剂中的其中一种或几种。表面活性剂的浓度为0.05～2g/L。

化学镀铜液中，化学镀铜液的pH值为5.5～8.0。调节化学镀铜液的pH值采用常规的方法，例如，可以通过加入酸碱调节剂进行调节。酸碱调节剂为各种酸和碱，如硫酸、盐酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾或氨水。

4.5.16 聚酰亚胺引入活性种铜的方法是什么？

聚酰亚胺引入活性种铜的方法为表面改性法，具体步骤如下：

（1）预处理 配制无水乙醇与丙酮体积比为3∶1的脱脂液500mL，将40mm×40mm的聚酰亚胺薄膜放置于该脱脂液中超声清洗20min，然后用去离子水清洗干净，干燥；配制5mol/L氢氧化钾溶液，将该氢氧化钾溶液滴于脱脂处理后的聚酰亚胺薄膜室温放置5min，然后用去离子水清洗干净，并烘干，得到表面部分改性的聚酰亚胺薄膜。

（2）铜离子交换 配制0.05mol/L的硫酸铜溶液，将上述改性后的聚酰亚胺薄膜放入该硫酸铜溶液中，室温浸泡20min，然后用去离子水清洗干净，得到表面部分铜离子交换的聚酰亚胺薄膜。

（3）铜离子还原 配制0.1mol/L二甲氨基甲硼烷溶液，将上述表面部分铜离子交换的聚酰亚胺薄膜放入已配制的二甲氨基甲硼烷溶液中，50℃下浸泡20min，然后用去离子水清洗干净。

通过上述处理即可得到引入活性种铜的聚酰亚胺薄膜。

4.5.17　聚酯膜无钯化学镀铜液的原料配比是什么?

聚酯膜无钯化学镀铜液的原料配比如表4-30所示。

表4-30　聚酯膜无钯化学镀铜液的原料配比　　(单位:g)

原料	五水合硫酸铜	酒石酸钾钠	乙二胺四乙酸二钠	氢氧化钠	甲醛	水
含量	16	14	19.5	14	15mL	加至1L

4.5.18　如何使用聚酯膜无钯化学镀铜液?

(1) PET膜脱脂　将PET膜放进无水乙醇或丙酮中超声清洗3~5min,然后在蒸馏水中超声清洗2~3min,取出晾干或烘干备用。

(2) PET膜负载光引发剂　所用的光引发剂为二苯甲酮(BP),将BP溶解在丙酮中,制得浓度为0.3~1.0g/L的BP溶液。负载BP的方式可以是直接在PET膜上涂上BP溶液,然后晾干;也可以是将PET膜放进BP溶液中常温下浸泡3~15min,然后取出晾干。

(3) 紫外线引发气相接枝丙烯酸　紫外线引发接枝丙烯酸的方法为气相法,即把负载有BP的PET膜放进充有丙烯酸蒸气的反应装置中,在紫外线照射下引发接枝丙烯酸。丙烯酸蒸气是通过将高纯氮气向丙烯酸溶液鼓泡的方式产生。

(4) 活化　将紫外线引发气相接枝丙烯酸后的PET膜放进蒸馏水中超声清洗2~3min,然后放进pH值为11.50~12.00的氨水溶液中常温下浸泡10~20s,再放进浓度为0.5~1.0g/L的$AgNO_3$溶液中常温下浸泡10~30s,最后放进蒸馏水中常温下浸泡清洗2~5s。

(5) 化学镀铜　将活化后的PET膜放进化学镀铜液中进行化学镀铜。化学镀铜液的使用温度为40~50℃,pH值为12~13,化学镀铜的时间为2~10min。

4.5.19　聚酯膜无钯化学镀铜液的产品特性是什么?

聚酯膜无钯化学镀铜液提出了以接枝、吸附等方法,引发化学镀铜过程。其工艺流程为:先用无水乙醇或丙酮对PET进行脱脂处理,然后负载光引发剂二苯甲酮(BP),之后在紫外线照射下引发接枝丙烯酸单体。PET表面接枝上丙烯酸单体后能对银离子进行化学吸附,从而达到活化的目的。

这种方法无需使用等离子处理设备,工艺简单,并且用$AgNO_3$来代替$PdCl_2$作为化学镀铜的催化剂,有利于降低成本。

4.5.20　镁及镁合金表面化学镀铜脱脂液的原料配比是什么?

镁及镁合金表面化学镀铜脱脂液的原料配比如表4-31所示。

表4-31　镁及镁合金表面化学镀铜脱脂液的原料配比　　(单位:g)

原料	1号	2号	3号	4号
水玻璃	50	80	20	60
磷酸钠	40		50	
三聚磷酸钠		50		40
氢氧化钠	8	15	5	13
铬酸钾	5	7	7	5
水	加至1L			

4.5.21 镁及镁合金表面化学镀铜酸洗液的原料配比是什么？

镁及镁合金表面化学镀铜酸洗液的原料配比如表 4-32 所示。

表 4-32 镁及镁合金表面化学镀铜酸洗液的原料配比 （单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号
稀硝酸溶液	50mL	150mL	100mL	60mL	120mL				
醋酸						40mL	60mL	10mL	20mL
硝酸钠						5	1	10	3
铬酐									
水	加至 1L								
原料	10 号	11 号	12 号	13 号	14 号	15 号	16 号	17 号	18 号
稀硝酸溶液									
醋酸	50mL	30mL							
硝酸钠	7	4	8	15	1	6	3	5	12
铬酐			70	40	120	40	120	60	90
水	加至 1L								

4.5.22 镁及镁合金表面化学镀铜敏化液的原料配比是什么？

镁及镁合金表面化学镀铜敏化液的原料配比如表 4-33 所示。

表 4-33 镁及镁合金表面化学镀铜敏化液的原料配比 （单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
氯化亚锡	6	7	10	5	8	6
盐酸	12mL	8mL	1mL	16mL	3mL	12mL
水	加至 1L					

4.5.23 镁及镁合金表面化学镀铜活化液的原料配比是什么？

镁及镁合金表面化学镀铜活化液的原料配比如表 4-34 所示。

表 4-34 镁及镁合金表面化学镀铜活化液的原料配比 （单位：g）

原料		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
活化液	硝酸银	1	3	5	8	10	10
	氨水	适量	适量	适量	适量	适量	适量
	去离子水	加至 1L					
还原剂	葡萄糖	45	60	30	35	55	50
	乙醇	120mL	80mL	160mL	150mL	140mL	90mL
	酒石酸	4	6	2	3	6	3
	水	加至 1L					

4.5.24 镁及镁合金表面化学镀铜镀液的原料配比是什么？

镁及镁合金表面化学镀铜镀液的原料配比如表 4-35 所示。

表 4-35 镁及镁合金表面化学镀铜镀液的原料配比 （单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号
五水硫酸铜	15	12	6	6	7	30	20	10	10	10
次亚磷酸钠		35					20			
二甲胺硼烷			3					0.5		

（续）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号
甲醛	40					60				
苛性钠或氢氧化钾	10					20				
乙二胺四乙酸钠			15	25	20			25	40	15
四丁基氢硼化铵				15					8	
水合肼					20					25
十二烷基磺酸钠				0. 1					0. 2	
硼酸		40					60			
柠檬酸钠		20					30			
硫酸镍		0. 02					0. 6			
硫酸铵				0. 02					0. 01	
硫脲		0. 0002					0. 0001			
酒石酸钾钠	40		10			20		5		
碳酸钠	5					3				
硼酸钠					10					10
氢氧化钠				适量					适量	
硫酸					适量					适量
水	加至 1L									

原料	11 号	12 号	13 号	14 号	15 号	16 号	17 号	18 号	19 号	20 号
五水硫酸铜	4	7	4	4	4	10	17	8	6	6
次亚磷酸钠		56					45			
二甲胺硼烷			6					1. 5		
甲醛	10					20				
苛性钠或氢氧化钾	4					8				
乙二胺四乙酸钠			4	10	25			8	15	18
四丁基氢硼化铵				25					20	
水合肼					15					18
十二烷基磺酸钠				0. 05					0. 08	
硼酸		20					25			
柠檬酸钠		10					25			
硫酸镍		0. 002					0. 08			
硫酸铵				0. 04					0. 03	
硫脲		0. 0003					0. 0002			
酒石酸钾钠	60		15			30		7		
碳酸钠	6					5				
硼酸钠					10					10
氢氧化钠				适量					适量	
硫酸					适量					适量
水	加至 1L									

原料	21 号	22 号	23 号	24 号	25 号	26 号	27 号	28 号	29 号	30 号
五水硫酸铜	20	12	4 ~ 10	9	9	27	12	11	7	7
次亚磷酸钠		35					48			
二甲胺硼烷			5					2		
甲醛	50					25				
苛性钠或氢氧化钾	13					11				

（续）

原料	21号	22号	23号	24号	25号	26号	27号	28号	29号	30号
乙二胺四乙酸钠			20		22			11		18
乙二胺四乙酸				35					19	
四丁基氢硼化铵				13					12	
水合肼					19					19
十二烷基磺酸钠				0.15					0.15	
硼酸		40					50			
柠檬酸钠		20					25			
硫酸镍		0.02					0.04			
硫酸铵				0.02					0.02	
硫脲		0.0002					0.0001			
酒石酸钾钠	38		13			27		9		
碳酸钠	6					5				
硼酸钠					10					10
氢氧化钠				适量					适量	
硫酸					适量					适量
水	加至1L									

4.5.25　如何使用镁及镁合金表面化学镀铜液？

（1）脱脂　将镁或镁合金放入脱脂剂中，在常温下浸泡，时间30min，擦洗镁或镁合金表面，再用清水彻底冲洗，以保证彻底去除镁或镁合金表面的油脂和灰尘。

（2）酸洗和碱洗　将镁或镁合金放入酸洗液中浸泡1～4min，以去除镁或镁合金表面的氧化物和杂质，直到镁合金表面露出金属光泽。取出镁或镁合金，快速用清水彻底清洗镁或镁合金表面。然后将镁或镁合金放入碱洗液中在常温下浸泡，0.5～5min后取出，用清水清洗干净，放入烘干箱中烘干。

（3）涂膜　涂膜的方式可以采取喷涂、刷涂或浸涂的方法。涂膜用的涂膜剂应是具有很好的耐水、耐磨、耐高温、抗化学性腐蚀且与基体金属附着良好的绝缘涂料，如有机硅耐热漆、有机耐热涂料（WT61-1、WT61-2等）、水玻璃基涂料（JN-801硅酸盐无机涂料等）、有机硅树脂（SF-7406三防清漆等）、硅烷偶联剂（KH-550等）。本品采用浸涂的方法。将镁或镁合金垂直浸入涂膜剂中，在温度为15～40℃的条件下对经酸洗、碱洗并彻底烘干的镁或镁合金进行第一次涂膜，镁或镁合金表面在8～30min内基本达到表干，此时将镁或镁合金放入烘干箱内，将温度缓慢升高到150～300℃，在此温度下将镁或镁合金静置1～3h，使镁或镁合金表面的涂膜最终达到实干。再重复1～3次上述步骤，使镁或镁合金表面能覆盖致密的涂膜。

（4）敏化　将镁或镁合金放入敏化液中敏化8～12min，取出，擦干表面过多的溶液。

（5）活化　将镁或镁合金放入活化液中，浸泡处理2～30min。活化的目的是在镁合金表面植入对还原剂的氧化和氧化剂的还原具有催化活性的金属粒子。如果金属粒子的浓度不够，后继化学镀的速度会非常缓慢甚至失败，因而活化液中，硝酸银的浓度不能太低，而且应适量加一点还原剂，使镁或镁合金在短时间内表面覆盖银膜。

（6）化学镀铜　将镁或镁合金清洗后放入镀液中，35～50min 后，镁或镁合金表面有一层光亮的铜层，色泽鲜艳，镀层厚度均匀。

4.5.26　镁及镁合金表面化学镀铜液产品特性是什么？

1）不经过浸铬酸酸洗和氢氟酸活化的预处理步骤，减少了操作对环境的污染。

2）制得的化学镀铜层，镀层厚度均匀，具有金属铜的外观。

3）镀层发生破坏时，涂膜可以有效地防止铜镀层与基体金属构成腐蚀原电池，从而延长了镁合金的使用寿命。

4）镀膜本身具有很好的耐磨、耐酸和耐碱性，成品在使用过程中即使表面的镀膜有破损，基体也不会被腐蚀，镀膜对基体有一定的保护作用。

5）镀铜层具有良好的杀菌消毒性、装饰性和耐蚀性，强化了镁合金性能，扩大了镁合金的使用范围。

6）硫酸铜的成本和用量远小于化学镀镍，因而所用原料的成本低，操作简单，适于工业化生产。

4.5.27　挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的原料配比是什么？

挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的原料配比如表 4-36 所示。

表 4-36　挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的原料配比　（单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	原料	1 号	2 号	3 号	4 号
氢氧化钠	3	11	16		乙醇胺	5	20	15	20
氢氧化钾				11	去离子水	92	69	69	69

4.5.28　如何使用挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液？

在聚对苯二甲酸乙二酯基材的化学镀铜预处理前，先利用热的自来水处理聚对苯二甲酸乙二醇酯基材，温度为 60～80℃，时间为 0.5～5min。然后，将聚对苯二甲酸乙二醇酯基材置于本品的挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液中，预处理温度为 55～75℃，预处理时间为 5～35min，具体时间依材料的厚度和种类而定。从本品的挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液中取出后，在 60～80℃左右的热自来水中清洗，再用室温自来水清洗，然后进行化学镀铜。

4.5.29　挠性印制线路板的化学镀铜的预处理液的产品特性是什么？

该预处理液有效增强聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的亲水能力，处理效果明显，能有效改善化学镀铜层在聚对苯二甲酸乙二醇酯材料表面的覆盖率，增强沉铜层与基材的结合力，从而提高挠性印制电路板孔金属化的质量；与现在常用的等离子清洗方法相比，可以节省昂贵的等离子清洗设备的投资及运行成本。

4.5.30　青铜树脂工艺品的化学电镀液的原料配比是什么？

青铜树脂工艺品的化学电镀液的原料配比如表 4-37 所示。

表 4-37　青铜树脂工艺品的化学电镀液的原料配比　（单位：g）

原料	硫酸铜	EDTA·2Na	甲醛	三乙醇胺	酒石酸钾钠	氢氧化钠	硫代二苷酸	氯化钯	氯化镍	水
含量	30	12	150	5	140	50	0.01	1	2	加至 1L

4.5.31　如何制备青铜树脂工艺品的化学电镀液?

1）把硫酸铜倒入镀槽，倒入适量的水溶解，然后把酒石酸钾钠和 EDTA 二钠盐用适量的水加热溶解。

2）以上两种铜盐溶液和络合剂溶液共同搅拌混合，在混合溶液中加入氢氧化钠溶液，调整 pH 值到 11.5，温度保持在 20℃。

3）加入三乙醇胺和硫代二苷酸，混合均匀后，再加入蒸馏水至规定的体积，甲醛是最常见的还原剂，甲醛只有在碱性条件下（pH 值为 11 ~ 13）才具有还原能力，所以不进行化学镀时，先不要放入甲醛溶液。以上化学电镀液准备完毕后，可把用不饱和聚酯树脂制作的各种工艺品放入电镀槽，放入渡槽前要做粗化处理。

4.5.32　青铜树脂工艺品的化学镀如何进行?

（1）粗化　30%（质量分数）硫酸，温度为 30 ~ 40℃，工艺品浸泡 15 ~ 30min，然后清水洗净。

（2）敏化　每升水用 40g 的氯化亚锡，每升水加 40mL 的盐酸，工艺品放在其中 10min，敏化后拿出清洗。

（3）活化　将氯化钯溶液 1g 溶解于 100mL 盐酸和 200mL 蒸馏水中，温度为 50℃，把经过敏化的艺术品放入活化液中，活化 5min，活化液使用时温度过低用水浴加温。

（4）还原　用氯化钯活化后，用每升 100mL 的含甲醛 37%（质量分数）的水溶液清洗，室温下浸泡 30 ~ 60s；然后树脂工艺品进入电镀槽，电镀 4h 后达到一定厚度取出，用高速纤维布轮抛光，再做仿青铜效果处理。

4.5.33　青铜树脂工艺品的化学电镀液的产品特性是什么?

青铜树脂工艺品的化学电镀液最大优点是可操作性，可把目前各种流行的实体或空心树脂工艺品进行青铜化学镀，这些有青铜效果的艺术品，可以是动物、人物、古典的酒具、各种青铜器的树脂工艺品。在镀上青铜效果后，无论是质量或表面的纹路、色泽都能和青铜浇注的金属品相媲美，市场前景无限，是室内摆饰、墙体挂饰的好作品。青铜树脂工艺品的化学电镀液还可以用于大型城市雕塑的青铜效果化学镀、光亮铜镀等。

4.5.34　塑料基材的选择性化学镀铜液的原料配比是什么?

塑料基材的选择性化学镀铜液的原料配比如表 4-38、表 4-39 所示。

表 4-38　塑料基材的选择性化学镀铜液的原料配比（Ⅰ）　（单位：g）

组成	氢氧化钠	高锰酸钾	水
含量	10	20	加至 100mL

表 4-39　塑料基材的选择性化学镀铜液的原料配比（Ⅱ）　（单位：g）

原料	1 号	2 号	原料	1 号	2 号
硫酸铜	3.2	2	酒石酸钾钠	4	4
甲醛	2mL	2mL	水	200	200
EDTA · 2Na	6	6			

4.5.35　如何进行塑料基材的选择性化学镀铜？

1）基材进行预处理。

2）在经过预处理后的基材上涂覆纳米金属浆料、干燥。

3）将步骤 2）所得的基材进行激光刻蚀，激光刻蚀后的基材进行清洗、化学镀，得到镀件。

一般情况下，预处理包括将塑料基材表面依次进行脱脂和粗化。

预处理中的脱脂，目的是除去塑料基材表面的油脂及其氧化物。脱脂的方法：将塑料基材浸泡至含有 NaOH 为 1mol/L、Na_2CO_3 为 1mol/L、十二烷基磺酸钠 0.1mol/L 的溶液中 5～10min，溶液温度为 50～60℃。取出后用水清洗，浸泡至 1mol/L 的磷酸溶液中 5～10min，然后取出用水清洗。

预处理中的粗化，目的是使塑料表面产生海绵状微孔洞和亲水性能，满足金属镀层结合力强度的要求。粗化的方法为：用含铬酐、硫酸、$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 的溶液浸泡塑料件 10～15min，溶液温度为 60～70℃，取出后用水清洗，也可采用 NaOH、$KMnO_4$ 的溶液浸泡塑料件 10～15min，溶液温度为 60～70℃。然后在 40～50℃下用稀盐酸浸洗 5～8min。取出后用水清洗。

上述脱脂和粗化过程中的水洗工序、水洗次数没有特别限制，只要将基材表面的处理液充分去除洗净即可，优选情况下，在脱脂后进行的水洗次数为 1～3 次；在粗化之后进行的水洗次数为 4～6 次。水洗工序所用的水为现有技术中的各种水，如市政自来水、去离子水、蒸馏水、纯净水或者它们的混合物，优选为去离子水。

4.5.36　稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液的原料配比是什么？

稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液的原料配比如表 4-40 所示。

表 4-40　稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液的原料配比　　（单位：g）

原料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7.85	15.8	31.5	15.8	21.48
硫酸	3mL	4mL	6mL	4mL	5mL
柠檬酸	10	12	15		20
酒石酸或乳酸或苹果酸				12	
富镧稀土	0.8	1.5	2	1.5	2
水	加至 1L				

4.5.37　如何使用稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液？

1）在室温下边搅拌边将待镀铜的稀土镍基贮氢合金粉倒入化学镀铜液中，继续搅拌 15～80 min，停止搅拌，过滤、洗涤，烘干。

2）在化学镀铜的过程中，待镀铜的稀土镍基贮氢合金粉的平均粒度在 40～150μm 为好，待镀铜的稀土镍基贮氢合金粉的质量（g）与化学镀铜液的体积（L）比为（1～80g）：1L；投料完毕后继续搅拌时间为 15～80min，又以 20～60min 为宜。在此时间范围 10min 内不会影响镀后贮氢合金粉的质量。搅拌的速度使得贮氢合金粉在化学镀铜液中分布均匀为宜，但其搅拌速度以 50～120r/min 为更佳。用常用的方法进行过滤，例如用布氏漏斗进行过滤，用水洗涤 2～10 次后，再用酒精洗涤，于 30～60℃烘干。低于

30℃烘干，烘干的速度太慢。

4.5.38 稀土镍基贮氢合金粉的化学镀铜液产品特性是什么？

1）在配方中由于加了富镧稀土，减少了在化学镀铜过程中稀土镍基贮氢合金粉中稀土的损失量，又提高了包铜后的贮氢合金粉的容量。

2）由于配方中添加了柠檬酸、酒石酸等有机羟基羧酸，使得镀铜后的贮氢合金粉无发热、无自燃现象。

3）在配方中没有使用有毒的化学试剂，不污染环境，不影响操作人员的身体健康。

4）省去了敏化、活化处理过程，工艺简单，缩短了流程。

5）镀铜的厚度均匀，所得到的包铜后的稀土镍基贮氢合金粉上的包铜层在贮氢合金颗粒外层形成了网兜状的保护层，既减少了贮氢合金粉与水、氧、碱性物质的接触，使其不易氧化，又达到了抗粉化的目的。

4.5.39 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比是什么？

硬质合金钢制件表面化学镀铜液的碱洗液原料配比如表4-41所示。

表4-41 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的碱洗液原料配比 （单位：g）

原料	NaOH	Na_2CO_3	OP-10乳化剂/滴	水
含量	30	20	1~2	加至1L

4.5.40 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的酸洗活化液原料配比是什么？

硬质合金钢制件表面化学镀铜液的酸洗活化液原料配比如表4-42所示。

表4-42 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的酸洗活化液原料配比（单位：g）

原料	H_2SO_4	HCl	水
含量	6.5	8	加至100mL

4.5.41 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比是什么？

硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比如表4-43所示。

表4-43 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的原料配比 （单位：g）

原料	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	乙二胺四乙酸二钠	酒石酸钾钠	亚铁氰化钾	过氧化氢	氢氧化钠	甲醛	去离子水
含量	5	10	5	1	0.2mL	10	10mL	加至1L

4.5.42 如何使用硬质合金钢制件表面化学镀铜液？

1）采用碱洗液，对硬质合金钢制件实施脱脂5~15min。

2）再采用酸洗活化液，对经脱脂的硬质合金钢制件实施活化处理10min。

3）将存放有配制好的所述镀铜液置入容器内，在温水浴中隔水加热至15~45℃，再保温0~5min；若室温在所述温度15~45℃时，可以不用加热。

4）最后将硬质合金钢制件放入所述镀铜液中，采用通常的化学镀方法，实施镀铜处理10~40min，待后取出用去离子水冲洗，吹风机吹干后，用锡纸包裹备用。

4.5.43 硬质合金钢制件表面化学镀铜液的产品特性是什么?

1）硬质合金钢制件表面化学镀铜液简单易行。

2）基本无环境污染。

3）镀铜液可以重复使用，生产成本低廉。

4）由于镀铜前进行了碱洗脱脂和酸洗活化处理，不但省掉了传统镀铜方法的粗化、敏化等中间处理步骤，有效提高了生产率、降低了生产成本，而且硬质合金钢制件表面洁净度高，镀铜层附着力强，且镀层厚度均匀性好，提高了制成品的质量，从而实现了硬质合金钢制件表面化学镀铜的目的。

4.5.44 油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的原料配比是什么?

油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的原料配比如表4-44所示。

表4-44 油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	原料	1号	2号	3号
硫酸铜	25	12	5	碳酸钠	15	6	10
氢氧化钠	25	12	5	氯化镍	18	10	15
酒石酸盐	35	25	40	水	加至1L		
甲醛	15mL	15mL	18mL				

4.5.45 油箱油量传感器塑料管的化学镀铜如何进行?

（1）化学脱脂　将油箱油量传感器塑料管放入碱溶液中进行化学脱脂。

（2）粗化　将上述油箱油量传感器塑料管通过机械或化学浸蚀除去憎水层，使表面由疏水变为亲水。

（3）敏化　把上述塑料管零件放入含有亚锡离子的溶液中，使其表面吸附一层容易氧化的二价锡。

（4）活化　把上述敏化后的塑料管零件放入含有银离子的溶液中，还原出一层具有催化作用的金属银，作为化学镀铜时氧化还原反应的催化剂。

（5）化学镀铜　将上述处理后的油箱油量传感器塑料管放入在含有铜离子盐、金属碱、络合剂、还原剂、稳定剂、活化剂的镀铜溶液中进行氧化—还原反应，沉积金属铜。

（6）化学镀铜后，立即进行硫酸型酸性电镀铜，增加铜层的厚度。

4.5.46 油箱油量传感器塑料管化学镀铜液的产品特性是什么?

采用化学沉积的方法使塑料管表面获得一层能够导电的膜层，使其能够进行电镀。膜层具有金属铜的紫红色。这种化学镀铜后再电镀铜，得到的镀铜层与油箱油量传感器塑料管基体有非常好的结合力，镀铜结晶细致、均匀，且具有美丽的玫瑰色金属光泽。解决了常规化学镀铜溶液不稳定、易分解，膜层覆盖不完整的缺陷；提高了单位体积溶液的承载力；满足了油箱油量传感器塑料管镀铜的需要。

油箱油量传感器塑料管化学镀铜工艺方法简单，易于控制调整，溶液沉积速度较快、化学稳定性较好，使用寿命长。解决了传统工艺槽液自分解快、失效快、化学镀铜层覆盖不完整的问题。

与传统工艺比较，这种方法的化学镀铜工艺维护简单，成本低，镀铜质量好。零件镀铜的返修率降低，生产效率高。

4.5.47 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液稳定液的原料配比是什么?

制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液稳定液的原料配比如表4-45所示。

表4-45 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液稳定液的原料配比（单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
聚乙二醇	50	80	100	60	50	70
甲醛	加至1L					

4.5.48 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液敏化液的原料配比是什么?

制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液敏化液的原料配比如表4-46所示。

表4-46 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液敏化液的原料配比（单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
氯化亚锡	10	15	20	20	20	25
盐酸	30mL	30mL	35mL	40mL	45mL	50mL
水	加至1L					

4.5.49 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液活化液的原料配比是什么?

制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液活化液的原料配比如表4-47所示。

表4-47 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液活化液的原料配比（单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
氯化钯	0.25	0.25	0.5	0.5	0.75	1
38%(质量分数)盐酸	20mL	30mL	25mL	30mL	40mL	40mL
水	加至1L					

4.5.50 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液的原料配比是什么?

制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液的原料配比如表4-48所示。

表4-48 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液的原料配比 （单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
硫酸铜	8	8	10	12	15	15
甲醛	6mL	8mL	10mL	10mL	10mL	12mL
乙二胺四乙酸盐	35	40	45	50	50	45
聚乙二醇(聚合度6000)	0.025	0.03	0.025	0.045	0.03	0.04
2,2′-联吡啶	15	15	25	15	35	30
水	加至1L					

4.5.51 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液钝化液的原料配比是什么?

制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液钝化液的原料配比如表4-49所示。

表4-49 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液钝化液的原料配比（单位：g）

原料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
BTA	5	6	6	8	8	10
柠檬酸	10	20	20	25	20	30
磺基水杨酸	2	8	8	5	8	10
水	加至1L					

4.5.52　制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜如何进行?

工艺流程：基材处理→尺寸稳定处理→清洗处理→敏化处理→活化处理→化学镀→镀层检查→镀后处理→热压胶合→涂饰处理→成品。

1. 基材处理

1）用高目数砂纸将工件的2个面磨光，除去毛刺、杂质。

2）将工件浸入70℃的自来水中浸泡10min。

3）烘干或自然晾干。

2. 尺寸稳定处理

1）将工件放入尺寸稳定液中浸泡10min，进行尺寸稳定处理。其间，适当晃动工件，以保证工件各个表面被稳定液浸渍。

2）浸渍取出后用甲苯清洗，去除工件死角处的固体物。

3）烘干或自然晾干。

3. 敏化活化处理

1）在常温下配制敏化液与活化液。敏化、活化液在失效之前可重复使用多次。

2）处理过程：蒸馏水水洗1～2min，敏化液中浸泡1～2min，自来水洗15～30s，蒸馏水水洗15s，活化液中浸泡1～2min，蒸馏水水洗30～60s。

3）烘干或自然晾干。

4. 化学镀铜

1）常温下配制镀铜液。

2）配置pH值调整剂：氢氧化钠水溶液，用来调整溶液的pH值。

3）预热工件。

4）加温镀液，使镀液温度达到50℃，加入甲醛，充分搅拌。将工件浸入镀液中，用压缩空气搅拌镀液。每批工件出槽后，测定pH值，并用氢氧化钠水溶液调整镀铜液的pH值，镀至所需时间。

5）停工后，继续用压缩空气搅拌镀液，并加入稀硫酸溶液，调整pH值至9左右。

5. 镀后处理

1）取出后用50℃的自来水清洗5min。

2）将工件放入钝化液中浸泡5min。

3）取出后，充分水洗。

4）烘干或自然晾干。

6. 热压胶合。通过热压将化学镀铜薄木与木质材料胶合，温度为90℃，时间为1min。

7. 着色/涂饰处理

1）通过不同的化学溶液进行着色。例如，黑色：硫化钠5～12.5g/L，氯化铵约200g/L，室温涂布后放置数分钟；铜绿色：硝酸铜25g/L，氯化铵25g/L，氯化钾25g/L，常温下涂布。

2）无须打磨，直接喷漆采用封闭或是开放喷漆均可，所采用的漆种包括硝基漆、

水性漆、PU 漆、金属漆等。

4.5.53 制备木质电磁屏蔽材料的化学镀铜液产品特性是什么?

经化学镀铜处理后的木质薄木不仅可以作为基底镀层，又具有一定装饰性。镀铜层经热压胶合之后依旧可以保证其光亮度、金属质感，且镀层均匀连续。

镀铜层厚度与方块电阻。顺纹和横纹方向上的电阻随着镀层厚度的增加最后的方块电阻都达到0.07Ω/口左右（方块电阻的定义是：在长和宽相等的样品上测量的金属化镀膜的电阻。方块电阻的大小与样品尺寸无关)，二次镀覆时完全可以采用电镀或电刷镀等工艺。当厚度达到3.5μm，已经完全覆盖了木材纹理表面，使得木材表面呈现金属特征和性质。

电磁屏蔽效能在9~1500MHz 的频率范围内进行电磁屏蔽效能的测定，化学镀铜电磁屏蔽材料的电磁屏蔽效能范围为25~40dB。其中，从低频到高频，屏蔽效能有逐渐降低的趋势。

4.6 稳定化学镀铜液的主要方法

4.6.1 镀液中产生固体催化颗粒的原因有哪些?

镀液中如果存在固体催化颗粒，势必影响正常镀层的沉积，溶液中固体催化颗粒主要由以下几种原因产生：

（1）镀件表面不清洁 镀件表面活化处理后，没有彻底清洗干净，将银、钯等金属颗粒，特别是把银、钯离子带入化学镀液中，成为铜的催化中心，而被优先还原，很快会使溶液分解。

（2）从镀层上脱落的颗粒 化学镀铜过程中，有时沉积的铜层比较疏松，可能会从镀层上掉下来，这些铜颗粒会加速镀液的自催化反应，也会使镀液分解。

（3）药品不纯 当配制化学镀液的药品不纯时，就会带入某些对铜具有催化活性的金属杂质。例如，不纯的酒石酸盐含有胶体状的不溶颗粒，也会导致溶液不稳定。有的药品含有铁盐，如果铁含量超过15mg/L，会对镀液稳定带来影响。

（4）容器壁不清洁 化学镀铜的容器一定要干净，如果将盛过已分解的化学镀铜容器，重新配制镀液必须将此容器清洗干净，甚至要用化学法彻底清洗才行，否则很难将催化剂一类的细小颗粒从容器缝隙中清洗干净。它们一旦进入新配制的溶液中，就会加速镀液的自催化反应。

4.6.2 怎样用甲醇稳定化学镀铜液?

要抑制 Cu^+ 的产生，首先要限制康尼查罗反应的进行，方法是向镀液中加入甲醇。目前使用甲醇的（质量分数）为36%~38%，其中已含有10%（质量分数）左右的甲醇作为甲醛的阻凝剂，此含量尚不能减慢康尼查罗反应速率，因此必须增加甲醇的含量。加入甲醇的量为50~300mL/L。

4.6.3 如何抑制氧化亚铜的歧化反应?

为了抑制氧化亚铜的歧化反应，应采用如下方法：

（1）采用低浓度溶液　此方法可以抑制 Cu^+ 的产生。如果甲醛含量 10mL/L 时，一价铜含量可以控制在 10^{-5}mol/L 以下。不过此时，这种镀液的沉积速率将降低，化学镀铜过程中需要连续高速镀液成分，这就要用自动分析、自动补加溶液的设备装置。这种做法是将生成氧化亚铜的反应减少到最低限度，而对镀层质量并不有害。要想完全抑制氧化亚铜的生成是不可能的，关键是如何尽快消除它的有害影响。最简单的方法是将无油压缩空气直接通入镀液，使氧化亚铜重新氧化成二价铜离子。

（2）使生成的铜颗粒失去活性　钝化铜颗粒，在溶液中加入某些药品，使铜颗粒失去催化作用。已经知道高分子电解质具有被吸附在表面积很大的分散铜颗粒表面的特性。铜颗粒因吸附了这些高分子聚合物而丧失了催化活性，不再起分解溶液的作用。高分子聚合物有胶状纤维素酯、低羟基淀粉、聚乙烯醇、明胶、聚酰胺等。

采用连续过滤方法滤除溶液中铜颗粒。不过要求过滤芯的孔眼必须是微米数量级，否则起不到过滤作用。

（3）控制 Cu^+ 的浓度　为控制 Cu^+ 可加入 Cu 的络合剂如 NaI，含量为 100mg/L 就能起到作用。还可以加入氰化钠或氰化钾，其添加量为 0.001 ~0.02mol/L。如加量过大，会使甲醛将 Cu^{2+} 还原成 Cu^+ 的反应加快，反而使溶液不稳定。

4.6.4　如何控制化学镀铜的工艺条件？

（1）pH 值　精确控制溶液的 pH 值至关重要，特别应注意沉积铜的初始 pH 值使沉积速率稳定，以减缓康尼查罗反应的速率。

（2）控制装载量　在沉积铜过程中，不允许超过镀液的承载能力，一般应控制在 3.8dm^2/L。

（3）温度　由于溶液温度升高会加速氧化亚铜的生成，因此宜采用较低温度。即宁可损失一些沉积速率，而保证镀液的稳定性。

4.6.5　化学镀铜的维护包括哪些内容？

1）正确配制镀液，按分析补加药品。化学镀铜溶液的配制与调整需要严格按工艺配方、化验结果进行。调整溶液应在溶液成分没发生严格失衡时进行，即边化验边调整维护，以保证溶液的稳定。

2）更换部分旧液。化学镀铜液经过多次使用后，甲酸、氧化亚铜、外界带入的杂质都会逐渐增加，按正常的实加药品已不能高速到较好状态，为使长久使用的溶液不致报废，可更换部分旧溶液，使其能继续使用，更换量可视具体情况更换 1/3 或 1/2。

3）关于 pH 值的调整。化学镀铜液停止使用时，可用 20%（质量分数）稀硫酸，将 pH 值调至 9 ~ 10，此时镀液几乎完全终止反应。待镀液工作时，用 20%（质量分数）的氢氧化钠溶液在不断搅拌下，将 pH 值调至工艺规范内。

4）保持溶液的清洁度。化学镀铜溶液的清洁对保证镀层质量是至关重要的。所以要随时保持镀槽的清洁，避免杂物掉入，工作完成应及时把镀槽盖好，防止灰尘落入。

5）用氧化剂延长化学镀铜液寿命。可以采用直接添加氧化剂方法，将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+}，或溶解铜粒子成 Cu^{2+} 的方法来延长镀液的使用寿命，实践证明是有效的。用氧

化剂处理镀液的方法是，假定每天生成的 Cu^{+} 量为 20mg/L，每天补加 0.25g/L 氧化剂，可使溶液处于十分稳定状态。

4.7 化学镀铜在印制电路板的应用

4.7.1 印制电路板的制造过程是什么？

现在用于制造印制电路板（PCB，简称印制板）的主要方法是牵引法，此方法以敷铜板为基材，采用刻蚀和电镀工艺形成导线网路。但由于高纵横尺寸比（10∶1）的孔内壁和小通孔（板厚 1.6mm，孔径在 0.33mm 以下）的电镀困难，而且板内和板间电镀铜膜的厚度相差最大时达 50%，刻蚀微细导线困难等问题，此技术已达使用极限。因此，为了满足印制电路板孔径变小、提高线密度的需要，采用增厚化学镀铜的叠加法生产显得越来越重要。采用各种叠加法制造印制电路板的过程如图 4-28 所示。

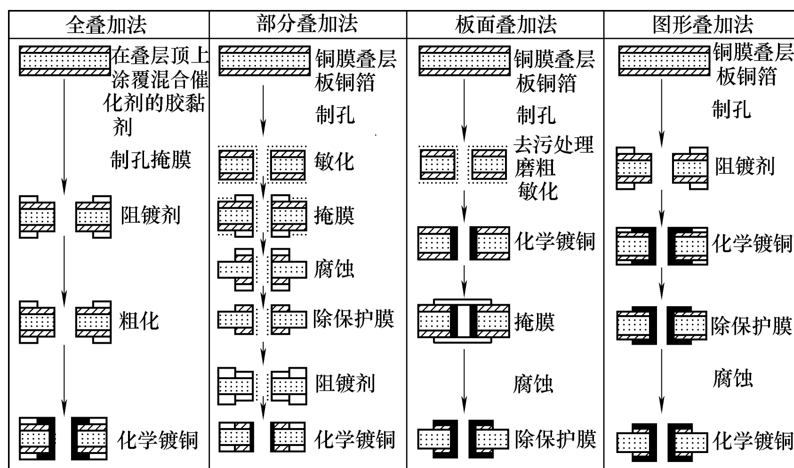


图 4-28 采用各种叠加法制造印制电路板的过程

4.7.2 什么是全板电镀法？

对镀件全部进行电镀的方法称为全板电镀法。双面敷铜板两面的线路需要做适当的连接。连接的方法是先钻孔，然后使孔壁通过化学镀铜覆盖一层薄薄的铜层，然后进行全板电镀铜，使孔壁的铜层加厚，此时板面的铜层也同时被加厚，增加了蚀刻的工作量。然后在板上形成正像图形，保护所需要的线路，蚀刻掉不需要的铜层即得到印刷电路板。蚀刻前要保护孔内的铜层，可用掩蔽法或堵孔法。其工艺流程如图 4-29 所示。

堵孔法是用堵孔油墨堵孔。掩蔽孔工艺使用一种特殊的掩蔽型干膜来掩盖孔，再曝光制成正像图形。它不存在洗净孔内堵孔油墨的难题，但对掩蔽型干膜有较高要求。

由于全部铜箔都被镀厚，蚀刻时需要蚀刻去掉的铜层较厚，则腐蚀难以避免，因此全板电镀法不适用于细线条、窄间距印制板的生产。

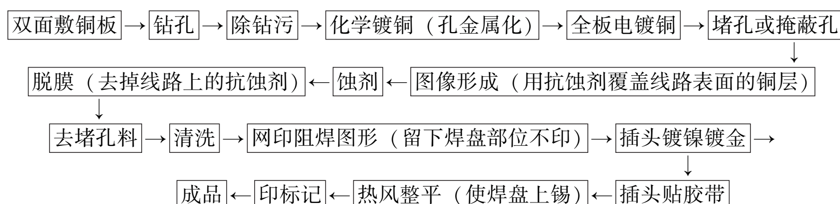


图 4-29　全板电镀法的工艺流程

用这种方法生产的印制板焊盘表面材料是锡，其余线路表面材料是铜，铜表面有阻焊剂保护。插头表面是金。插头镀镍金工艺称为金手指。

4.7.3　什么是图形电镀法？

双面板钻孔后进行孔金属化，在加厚镀铜时，只对线路部分进行电镀的方法称为图形电镀法。由于非线路部分没有电镀，或镀得很薄，因此蚀刻时需要蚀刻去掉的铜层较薄。而且在加厚镀铜后再镀上了一层锡铅合金，这层锡铅合金是抗蚀剂，可以保护线路和孔内铜层在蚀刻时不被腐蚀，因此图形电镀法不需要对孔进行额外的保护。通常的图形电镀法的工艺流程如图 4-30 所示。

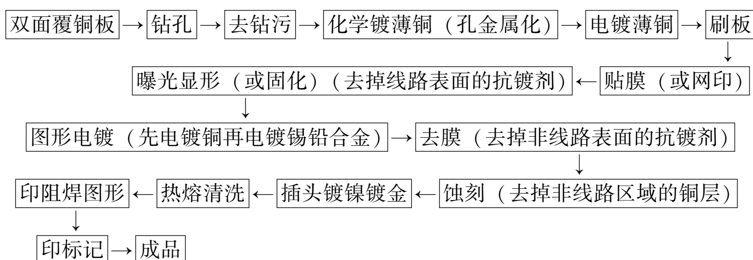


图 4-30　图形电镀法的工艺流程

用这种方法生产的印制板焊盘表面、孔内、线路表面都是电镀形成的锡铅镀层，线路表面有阻焊剂保护。

4.7.4　什么是裸铜复阻焊膜工艺？

裸铜复阻焊膜工艺（SMOBC）的主要优点是解决了细线条之间的焊料桥接短路现象，同时铅锡比例恒定，比热熔板有更好的焊接性和稳定性。SMOBC 工艺是图形电镀工序进行到蚀刻后将线路表面的抗蚀剂——锡铅合金退除，然后经印阻焊图形后再进行热风整平。因此，此方法生产的印制板的线条表面是裸铜箔，上覆阻焊膜，孔和焊盘表面是热风整平形成的铅锡合金。其工艺流程如图 4-31 所示。

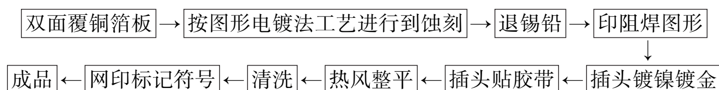


图 4-31　裸铜复阻焊膜工艺流程

由于印制板向高密度、高精度、细孔径、细导线、细间距、多层化方向发展，电子元器件不再通过引线焊接在印制版的孔内，而是直接贴装在印制版的表面，称为 SMT。SMT 要求焊盘十分平整，热风整平形成的铅锡合金表面呈弧形，不符合 SMT 的要求，

因此发展了化学镀镍浸金技术。采用化学镀镍浸金工艺生产的印制板的线条表面是裸铜箔，上覆阻焊膜，孔和焊盘表面是十分平整的金层。

4.7.5 如何去除孔内壁沾污？

覆铜板经钻孔后，由于钻头高速旋转而产生的高温有可能超过环氧基材的玻璃化温度（T_g），造成环氧树脂沿孔壁表面流动，而在多层板的内层铜环截面和孔壁上产生一层薄的还原树脂沾污。如果多层板钻孔后不除去这层沾污，则化学镀铜后会造成多层板内层信号线联结不通，影响金属化孔的质量。除去这层沾污后，会暴露出内层导线铜层，以保证孔金属化全部导通。另外，由于化学镀铜层在附着不牢的环氧树脂上沉积，金属化孔的耐焊性和抗拉强度也不合乎要求。因此，多层板在孔金属化之前须有效地清除环氧树脂腻污。

为了保证多层板孔金属化后孔镀层与内层铜环结合牢固可靠，要求对多层板进行适当的凹蚀处理，使内层连接盘上下表面的环氧树脂部分被去除而露出铜箔，增加了孔壁镀层与内层铜环的连接面积。

多层板的去腻污凹蚀，通常采用的湿法化学工艺有浓 H_2SO_4 法、铬酸法以及近期流行的碱性 $KMnO_4$ 法等。

干法有等离子体法。等离子体法对传统的硬制多层板刚挠板及挠性板、高频微波的板材均有良好效果。

4.7.6 常规的去腻污凹蚀工艺的优缺点是什么？

常规的去腻污凹蚀工艺的优缺点比较如表4-50所示。

表4-50 常规的去腻污凹蚀工艺的优缺点

工艺名称	优点	缺点
浓硫酸清洗	简便，成熟，速率快，有凹蚀作用	黏度大，不易进入小孔；操作时间短，不宜在自动生产线上应用；清洗后孔壁光滑，发黏，与化学镀铜层黏合度差
铬酸清洗	可在自动线上应用，寿命长，效率高，去腻污效果较好	污染严重，排放处理费用大；孔壁表面钝化，与化学镀铜层黏合度差；孔内残留物对电路板构成潜在危害
等离子腐蚀	对普通板和特殊板都有效，无污染	设备投资费用大；孔壁表面钝化，与化学镀层黏合度差

4.7.7 如何用高锰酸钾去除多层板小孔腻污？

多层板小孔凹蚀/去污工艺流程如图4-32和表4-51所示。

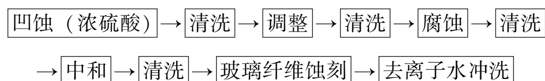


图4-32 多层板小孔凹蚀/去污工艺流程

表4-51 多层板小孔凹蚀/去污工艺流程

工艺流程	温度/℃	时间/min
凹蚀(浓硫酸)	35~45	1~1.5
清洗	室温	2~3

（续）

工艺流程	温度/℃	时间/min
调整	55~65	5
清洗	室温	2~3
腐蚀	55~75	8~10
清洗	室温	2~3
中和	50~60	5
清洗	室温	2~3
玻璃纤维蚀刻	35~40	1~2
去离子水冲洗	室温	2~3

浓硫酸对小孔壁基材（有机聚合物）进行腐蚀和氧化作用，并产生一定程度的凹蚀。浓硫酸对环氧树脂有较好的氧化作用。其凹蚀效果与硫酸浓度、温度和时间有关。当硫酸低于85%（质量分数）时，凹蚀作用不明显。而浓硫酸浓度太高，处理的时间范围较窄，难以控制。硫酸的最佳值在90%~95%（质量分数）之间。浓硫酸因浓度高、黏度大，凹蚀处理时溶液在孔内流动性不好，因此应适当提高凹蚀温度。

调整处理时溶胀液使小孔里的环氧树脂及碎屑变得疏松、柔弱、易于除掉。

在腐蚀工序中，高温强碱的高锰酸钾溶液在强氧化剂的配合下对小孔里的环氧树脂及其他污物产生氧化和腐蚀作用；经浓硫酸凹蚀后的多层板还需用碱性高锰酸钾腐蚀，一方面进一步去除沾污，另一方面对孔壁表面进行粗化，增加化学镀铜层的结合力。高锰酸钾氧化法分三步进行。首先将多层板浸在有机溶剂中使环氧树脂溶胀，然后再用加热至50℃的高锰酸钾氧化液除去溶胀的环氧树脂。最后将沉积在板面和孔内的高锰酸钾的还原产物 MnO_2 用还原剂除去。

中和处理时，由盐酸和特殊的还原剂共同作用除掉小孔里的环氧腻污、各种污物及二氧化锰。

玻璃纤维蚀刻液确保小孔内裸露的玻璃纤维被腐蚀掉，使孔壁化学镀铜覆盖性良好。环氧树脂沾污被清除后，玻璃纤维便暴露出来，可用浓 HF 进行处理，或用盐酸和氟化氢铵的混合物来处理。

总之，通过上述工艺处理后的多层板小孔清洁、无腻污，孔壁具有微观粗糙多孔的结构，内层铜环有一定的突起（即具有一定的凹蚀作用），在此基础上进行化学镀铜，其镀层与孔壁具有良好的覆盖性和结合力。

4.7.8　化学镀铜活化处理的作用是什么？

活化处理的作用是使基体表面形成一层非连续的贵金属颗粒，使基体表面具有催化还原铜的能力，从而使化学镀铜反应在整个催化处理过的基体表面上顺利进行。使塑料基体表面具有活化处理的四种方法是：分步活化法、胶体钯活化法、盐基胶体钯活化法、离子钯活化法。

4.7.9　为什么化学镀铜可应用于电子元件的制备和电磁干扰屏蔽罩的生产？

大多数非金属材料属于电的不良导体，并不具备化学镀铜或镀镍的催化活性。有机材料包括各种塑料、纤维、树脂；无机材料主要有各种陶瓷、玻璃、单晶硅等。从冶金

学观点看，这些材料与其表面覆盖金属层之间的交互作用之中，延晶、扩散和键合的作用是十分微弱的，因而，形貌的影响显得比较突出。所以总的来说，这些材料与其金属覆盖层的结合强度较低。为了尽可能地提高基体与镀层之间的结合力，非金属材料镀前必须经过刻蚀处理，适当地增大工件表面粗糙度和接触面积，以便获得理想的表面形貌和润湿性能。同样，赋予基材表面催化活性的工艺过程，如表面调整、催化、解胶以及化学镀操作本身都将影响镀层结合力和镀层性能。

在非真空与低温条件下，通过化学镀铜技术可以获得薄的镀铜层。因此，可以将它应用于电子元件的制备和电磁干扰屏蔽罩的生产。

第 5 章　化 学 镀 铁

5.1　化学镀铁磷合金

5.1.1　化学镀铁磷合金的镀液配方和工艺条件是什么?

在铜铝电偶作用下，用硫酸亚铁铵和次磷酸钠，以酒石酸为络合剂，在纯铜片上沉积了 Fe-P 合金。其镀液配方及工艺条件如表 5-1 所示。

表 5-1　化学镀铁磷合金的镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$KNaC_4H_4O_6$	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	NaOH	温度	时间
数据	10g/L	50～70g/L	40～60g/L	5～20g/L	80℃	0.5h

5.1.2　硫酸亚铁铵对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响?

硫酸亚铁铵浓度对镀层沉积速率的影响如图 5-1 所示。

由图 5-1 可知，当硫酸亚铁铵浓度为 5g/L 时，开始生成沉淀，且沉积速率随硫酸亚铁铵浓度的增加而增加；当硫酸亚铁铵浓度达到 10g/L 左右时，沉积速率增长缓慢。

5.1.3　酒石酸钠浓度对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响?

酒石酸钠浓度对镀层沉积速率的影响如图 5-2 所示。

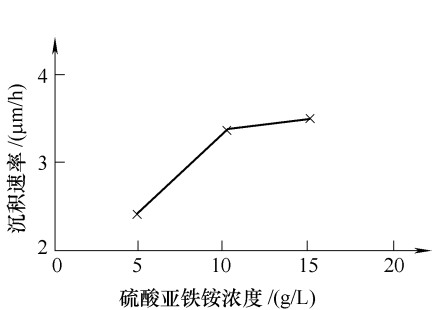


图 5-1　硫酸亚铁铵浓度对沉积速率的影响

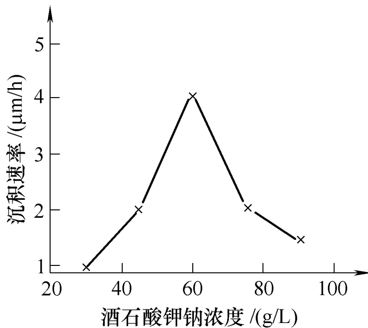


图 5-2　酒石酸钾钠浓度对沉积速率的影响

由图 5-2 可知，当酒石酸钾钠浓度为 60g/L 时，沉积速率达到最大；当酒石酸钾钠浓度低于 30g/L 或高于 90g/L 时，沉积速率都较低。

5.1.4　次磷酸钠浓度对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响?

次磷酸钠浓度对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率的影响如图 5-3 所示。

镀层沉积速率随着次磷酸钠浓度的增加呈上升趋势，当次磷酸钠浓度达到 50g/L 时，沉积速率开始下降。

5.1.5　pH 值对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率有什么影响?

pH 值对化学镀铁磷合金的镀层沉积速率的影响如图 5-4 所示。

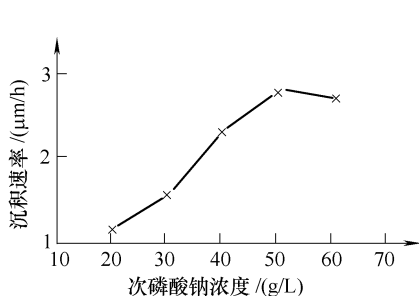


图 5-3　次磷酸钠浓度对沉积速率的影响

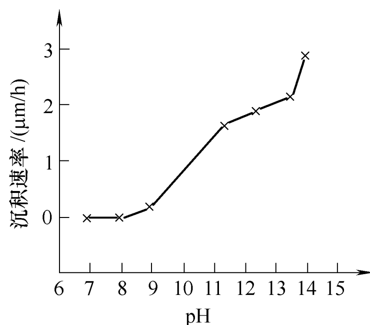


图 5-4　pH 值对沉积速率的影响

在中性条件下，无法获得沉淀；当 pH 值达到 9 时，沉积速率开始上升；pH 值超过 13 后，沉积速率急剧增加。

5.1.6　镀液温度对沉积速率与镀层磷含量有什么影响?

镀液温度对沉积速率与镀层磷含量的影响如图 5-5 所示。

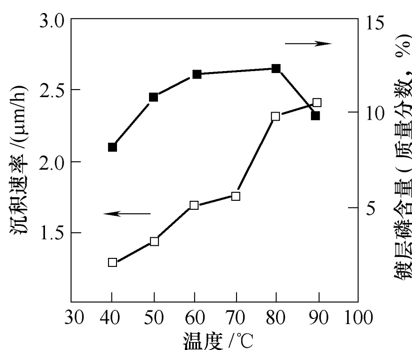


图 5-5　镀液温度对沉积速率与镀层磷含量的影响

随着镀液温度的升高，沉积速率逐渐加快，当达到接近 60℃ 时，沉积速率趋于平缓，温度超过 80℃ 后，沉积速率逐渐下降。镀层磷含量随温度的升高逐渐增加。

5.2　化学镀铁硼合金

5.2.1　化学镀铁硼合金的镀液由什么组成?

Fe 基体非晶态膜由于具有极端的磁致伸缩和磁导率等电磁性能，可以在不同的电声学上应用，如永磁装置等。为了获得优异的电磁性能的合金膜，溅射离子镀等物理方法不容易在很多工件和大工件上进行，而用化学镀方法却很容易获得。

当铜与铝接触时，可得到较厚的合金镀层，研究发现镀层的增厚主要原因是铜和铝

接触时产生的电偶电位。KBH_4 在这里主要扮演一个供应硼的角色，其次为还原剂角色。通过增加镀液中 KBH_4 的浓度得到硼含量为 0% ~28% （摩尔分数）的 Fe-B 镀层。镀液组成及所用基体如表 5-2 所示。

表 5-2　镀液组成及所用基体

镀液 A	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(72mmol/L), $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$(320mmol/L), NaOH(400mol/L), KBH_4(20 ~370mmol/L)
镀液 B	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(200mmol/L), $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$(50mmol/L), NH_3(1.58mol/L), $NaBH_4$(140 ~300mmol/L)
基体(1)	与铝接触的铜箔
基体(2)	经敏化活化处理的铜箔
基体(3)	经敏化活化处理的玻璃

5.2.2　化学镀铁硼合金时影响镀液还原能力的因素有哪些?

镀液温度和 KBH_4 浓度对镀层结构和镀液还原能力影响较大，如图 5-6 ~ 图 5-9 所示。

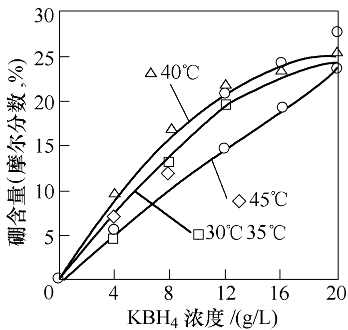


图 5-6　KBH_4 浓度对硼含量的影响

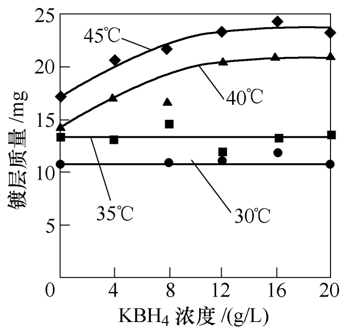


图 5-7　KBH_4 浓度对沉积量的影响

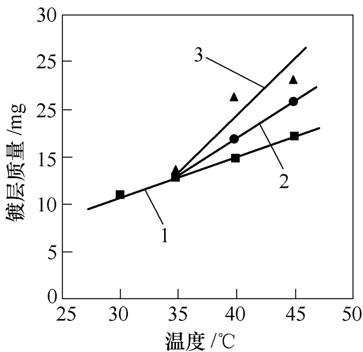


图 5-8　温度对沉积量的影响

1—KBH_4 浓度为 0g/L　2—KBH_4 浓度为 4g/L　3—KBH_4 浓度为 20g/L

从图 5-9 可以看到，随着温度的下降，KBH_4 浓度的升高，镀层趋于非晶态结构。

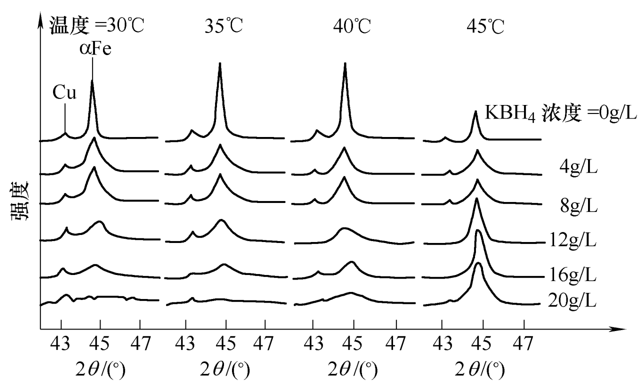


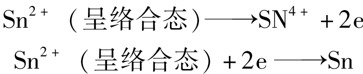
图 5-9　不同温度、KBH_4 浓度对镀层结构的影响

第 6 章　化 学 镀 锡

6.1　利用歧化反应的化学镀锡

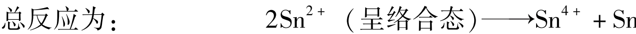
6.1.1　利用歧化反应进行化学镀锡的原理是什么?

利用 Sn^{2+} 氧化在 Sn 表面自催化作用，可以进行化学镀锡。其原理是利用 Sn^{2+} 的歧化反应，自身氧化还原，即 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+}，放出 2 个电子，再为 Sn^{2+} 吸收还原沉积出锡，即



$$Sn^{2+}\ (\text{呈络合态}) \longrightarrow SN^{4+} + 2e$$

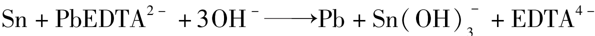
$$Sn^{2+}\ (\text{呈络合态}) + 2e \longrightarrow Sn$$



总反应为：　$$2Sn^{2+}\ (\text{呈络合态}) \longrightarrow Sn^{4+} + Sn$$

这样的化学镀反应，在锡表面吸附的 Sn（Ⅱ）络合体，是由 OH^- 自催化反应所支配的，即活性物质是 OH^-，它在歧化反应中起了重要作用。但是，具有 OH^- 的锡酸盐，当其全部 OH^- 结合完了时，歧化反应就会停止。整个歧化反应受 OH^- 支配，又会受到 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 的浓度影响。随着化学镀锡反应的进行，Sn^{4+} 的浓度越来越增加，当其浓度超过 0.5mol/L 时，溶液就不稳定了。因此，在碱性溶液中，可通过向镀液中吹氮气的方法，来防止 Sn^{2+} 的过度氧化；当溶液中 Sn^{4+} 浓度超过 1mol/L 时，还可向溶液中加 $BaCl_2$，使多余的 Sn^{4+} 生成 $BaSn(OH)_6 \cdot nH_2O$ 沉淀，从而使镀液再生，并延长溶液使用寿命。

实践证明，在铜上进行化学镀锡，能大大提高其钎焊性，这对于印制线路板的制作是非常有意义的。但是，这种化学镀锡层在使用中会长出“须状结晶”，这会造成电路短路问题，因此为避免这一现象的发生，可以在碱性溶液的锡表面置换镀铅：



$$Sn + PbEDTA^{2-} + 3OH^- \longrightarrow Pb + Sn(OH)_3^- + EDTA^{4-}$$

6.1.2　利用歧化反应的化学镀锡溶液及工艺条件是什么?

利用歧化反应的化学镀锡溶液及工艺条件如表 6-1 所示。

表 6-1　利用歧化反应的化学镀锡溶液及工艺条件

配方号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)	75	68	
	氢氧化钠(NaOH)	100		
	氢氧化钾(KOH)		218	
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7$)	233		
	柠檬酸钾($K_3C_6H_5O_7$)		148	
	氟硼酸锡[$Sn(BF_4)_2$]			29
	硫脲[$(NH_2)_2CS$]			114
	乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)			17
	氟硼酸(HBF_4)			53

（续）

配　方　号		1	2	3
工艺条件	温度/℃	75	80	80
	析出速率/(μm/h)	2.7	4.6	

6.1.3　如何配制利用歧化反应的化学镀锡溶液？

1）将氯化亚锡、氢氧化钠（钾）、柠檬酸钠（钾）分别溶解。

2）将上述溶液混合搅拌均匀，并稀释至规定体积，并加热至工艺要求的温度。

3）施镀后，应及时分析溶液中四价锡含量，需将其控制在 0.2mol/L 以下。

6.1.4　为什么要除去过剩的四价锡（Sn^{4+}）？用什么溶剂去除？

利用歧化反应的化学镀锡液中会蓄积一定量的四价锡，但蓄积浓度有一定限度，达到一定量后（0.2mol/L）就必须将多余的四价锡去除，否则溶液不能继续使用。因为四价锡超过 0.2mo1/L 后，镀层会生成凹陷小坑，并且由于四价锡分散结晶造成溶液不稳定。除去四价锡一般选择碱土类金属离子（M^{2+}代表）的氯化物。对 M^{2+}的要求：

1）M^{2+}不与二价锡反应。

2）应能与四价锡生成 $MSn(OH)_6 \cdot nH_2O$ 沉淀物。

3）与四价锡反应的 M^{2+}，可生成 $MSn(OH)_6 \cdot nH_2O$ 沉淀，与 $MSn(OH)_6$ 共沉淀。

经筛选试验结果证明，$BaCl_2$ 为最佳氯化物。

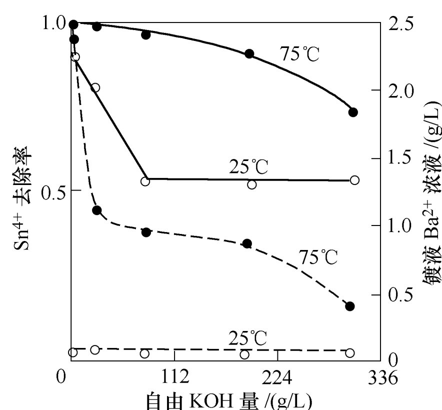


图 6-1　KOH 浓度与四价锡去除率及 Ba^{2+}浓度关系

6.1.5　KOH 浓度会对 Sn^{4+}去除率和 Ba^{2+}浓度产生什么影响？

图 6-1 所示为当 $c(Sn^{4+})=118g/L$，温度为 25℃、75℃时，游离的 KOH 浓度对 Sn^{4+}去除率和 Ba^{2+}浓度的影响。

当溶液温度为 25℃时，KOH 浓度为零时，Sn^{4+}去除率为 90% 左右，残留 Ba^{2+}为 0.05g/L；当游离的 KOH 增加时，去除率显著降低，在 KOH 浓度为 112g/L 时，去除率降至 50%，为一定值，此时 Ba^{2+}浓度为 0.05g/L。当溶液温度为 75℃，游离的 KOH 浓度为零时，Sn^{4+}去除率为 98%，残留 Ba^{2+}浓度为 2.4g/L；当游离的 KOH 浓度为 300g/L 时，去除率为 75% 左右，此时 Ba^{2+}浓度急剧减少，但仍高达 0.4g/L，这一浓度对镀层质量会产生一定影响。

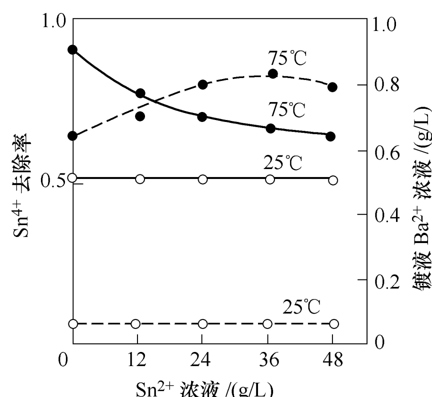


图 6-2　Sn^{2+}与四价锡去除率和 Ba^{2+}浓度的关系

6.1.6 Sn^{2+}浓度会对 Sn^{4+}去除率和 Ba^{2+}浓度产生什么影响？

在温度为 25℃、75℃的条件下，Sn^{2+}浓度为 0～47g/L 时，Sn^{2+}浓度与四价锡去除率及 Ba^{2+}浓度的关系如图 6-2 所示。当 25℃时，去除率约为 50%，残留 Ba^{2+}浓度为 0.06g/L，为一定值，几乎不受 Sn^{2+}浓度的影响。当 75℃时，随着 Sn^{2+}浓度的增加，Sn^{4+}的去除率从 90%降至 65%，残留的 Ba^{2+}浓度约从 0.65g/L 渐增至 0.8g/L。但实际上，在添加 $BaCl_2$ 去除四价锡的操作前后，二价锡浓度几乎没有变化。

6.1.7 为什么化学镀锡过程中 Cl^-浓度会增加？总 Cl^-浓度增加会对镀层产生什么影响？

随着化学镀锡反应的进行，Sn^{2+}浓度会随之降低，所以必须及时添加 $SnCl_2$，以补充 Sn^{2+}。同时为了去除四价锡要添加 $BaCl_2$，这样就会逐渐增加溶液中的总氯离子浓度。Cl^-与四价锡去除率和 Ba^{2+}浓度的关系如图 6-3 所示，Cl^-浓度对四价锡去除率及 Ba^{2+}残留量影响甚微。

6.1.8 柠檬酸钾浓度会对四价锡去除率及残留 Ba^{2+}浓度产生什么影响？

柠檬酸钾浓度对四价锡去除率及残留 Ba^{2+}浓度的影响如图 6-4 所示。从图 6-4 可以看出，当柠檬酸钠浓度增加时，在 25℃时四价锡去除率保持在 50%；而 75℃时，四价锡去除率约从 50%降至 37%。而残留 Ba^{2+}浓度，也随柠檬酸钾浓度的增加而急剧增加。因此，柠檬酸盐不可多加。总之，为了使老化溶液达到再生的目的，可以采取添加 $BaCl_2$ 去除溶液中过多的四价锡的方法。

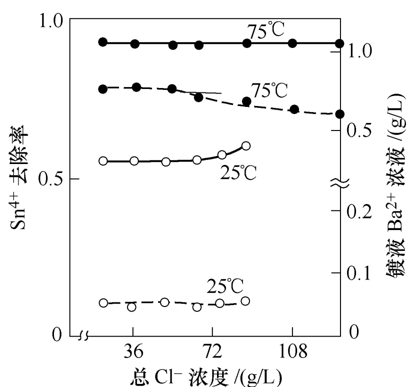


图 6-3 Cl^-与四价锡去除率和 Ba^{2+}浓度的关系

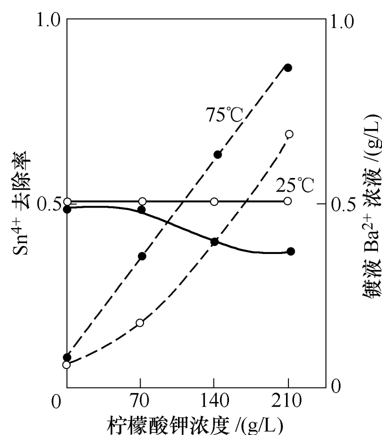


图 6-4 柠檬酸钾浓度对四价锡去除率及残留 Ba^{2+}浓度的影响

6.2 以 $TiCl_3$ 作为还原剂的化学镀锡

6.2.1 以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡镀液配方及工艺条件是什么？

以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡镀液配方及工艺条件如表 6-2 所示。

表6-2 以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)	7.6	15.2	15.2
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$)	102	102	72
	EDTA·2Na·$2H_2O$	15	30	34
	乙酸钠(CH_3COONa)	9.8		
	氨基三乙酸[$N(CH_2COOH)_3$]		40	19
	三氯化钛($TiCl_3$)	4.5	6	6
	苯磺酸	0.32		
工艺条件	pH值	(用氨水调)8~9	(用氨水调)9	(用20% Na_2CO_3 溶液调)7
	温度/℃	70~90	80	60

6.2.2 如何配制化学镀锡溶液?

1）先将氯化亚锡和各种络合剂分别加热溶解。

2）将锡盐溶液和各络合剂溶液配合，并搅拌均匀。

3）将计算量的深紫色的片状结晶三氯化钛溶于水（或溶于质量分数为20%的盐酸溶液），然后加入2）液中，并搅拌均匀。

4）用氨水或20%（质量分数）Na_2CO_3 调节pH值至规定值。

5）加水稀释至规定体积。

6）三氯化钛溶液长时间放置会生成 H_2TiO_3 沉积物，所以应现用现配，为避免生成 H_2TiO_3 沉积物，可将此溶液溶于20%（质量分数）的盐酸溶液中。

该化学镀锡工艺配方，可以在钢铁、镍、铜、ABS、聚丙烯等材料上施镀。当然，这些材料在镀前要进行必要的预处理，才能进行化学镀。

6.2.3 化学镀条件对化学镀锡沉积速率有什么影响?

化学镀条件（溶液的温度、pH值）对化学镀锡沉积速率有很大影响，如图6-5所示。

由图6-5可知，沉积速率随温度上升而加快。当pH值小于6时，几乎不能析出锡；当pH值大于8时，镀液就会分解，所以pH值应控制在6.5~7.5，在此区间，沉积速率随pH值升高而提高。

关于pH值的调整，一般用20%（质量分数）的碳酸钠溶液调整，如用氨水调整pH值，则会降低化学镀锡的催化活性。

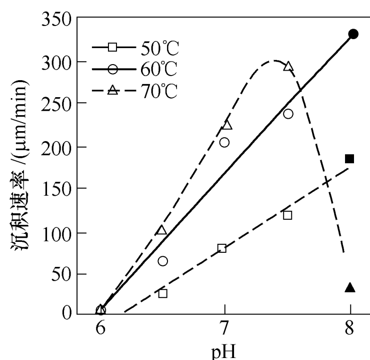


图6-5 化学镀条件（溶液温度、pH值）对沉积速率的影响

6.2.4 化学镀时间与镀层厚度有什么关系?

化学镀时间与镀层厚度有一定关系，如图6-6所示。

化学镀时，在45min内，随时间延续，镀层在不断加厚，但45min后，由于镀液氧化，镀层停止生长。此时，只有更新溶液或添加三氯化钛，才能继续增加镀层厚度。

6.2.5　不同络合剂浓度对镀层厚度有什么影响？

在化学镀镍层上进行化学镀锡时，使用的络合剂为 EDTA、氨基三乙酸（NTA）和柠檬酸钠，其浓度对镀层厚度的影响如图 6-7 ~ 图 6-9 所示。

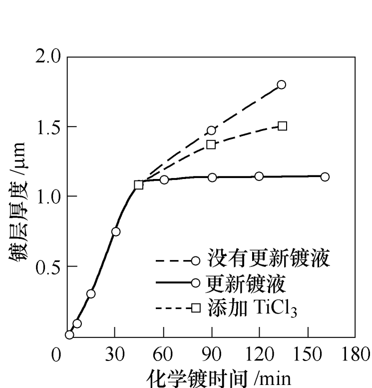


图 6-6　化学镀时间与镀层厚度关系

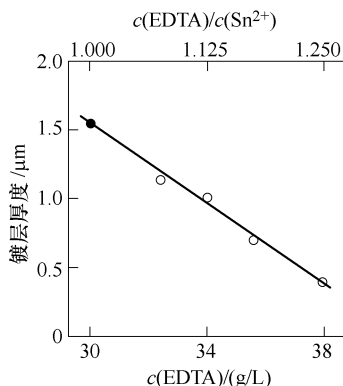


图 6-7　EDTA 浓度与镀层厚度及镀液稳定性的关系

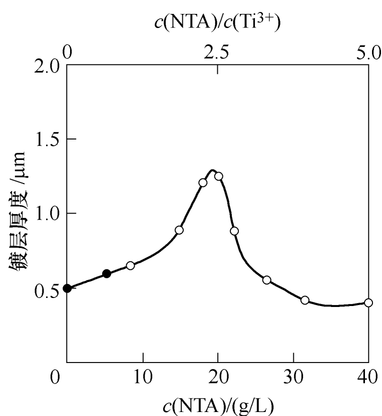


图 6-8　NTA 浓度与镀层厚度及镀液稳定性的关系

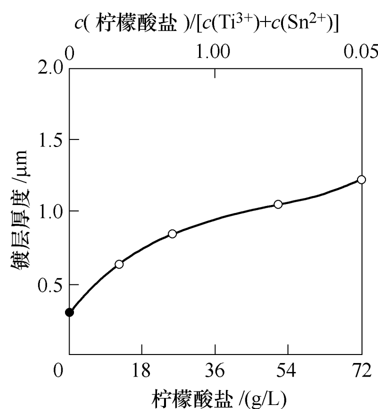


图 6-9　镀层厚度与柠檬酸盐浓度的关系

从图中可以看出，随 EDTA 浓度增加，析出速率直线下降。在镀液中，EDTA 浓度为 30g/L 时，即 $c(\mathrm{EDTA})/c(\mathrm{Sn^{2+}})=1.0$ 时，溶液不太稳定。当 EDTA 浓度大于 30g/L 时，即 $c(\mathrm{EDTA})/c(\mathrm{Sn^{2+}})>1.0$ 时，溶液比较稳定。

柠檬酸钠应控制在 0 ~ 86g/L。如镀液中不添加柠檬酸钠，溶液在化学镀时，易生成 $\mathrm{Ti(OH)_3}$ 黄色沉淀物。当溶液中柠檬酸钠浓度在 29g/L 以上时，镀液将是澄清的，此时镀液比较稳定。这时，$c(\text{柠檬酸钠})/[c(\mathrm{Ti^{3+}})+c(\mathrm{Sn^{2+}})]=0.6\sim2.8$，溶液都是稳定的。

作为 $\mathrm{Ti^{3+}}$ 的络合剂 NTA，在 0 ~ 40g/L 内能发挥其络合剂的作用。化学镀锡溶液一般把 NTA 浓度控制在 7.6g/L 以上，即 $c(\mathrm{NTA})/c(\mathrm{Ti^{3+}})\geqslant1.0$，此时镀液比较稳定。当

溶液中NTA浓度为19g/L，即 $c(NTA)/c(Ti^{3+})=2.5$ 时，镀层析出速率达到最大值。当溶液中NTA浓度大于38g/L时，则溶液已不能使用。

络合剂的浓度最佳含量为：EDTA 34g/L，柠檬酸钠72g/L，NTA 19g/L。

6.2.6 $TiCl_3$ 浓度会对镀层厚度产生什么影响?

$TiCl_3$ 浓度对镀层厚度的影响如图6-10所示。

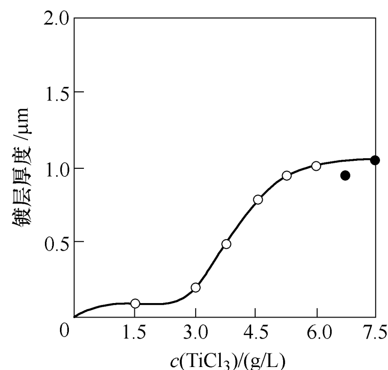


图6-10 $TiCl_3$ 浓度对镀层厚度的影响

从图6-10可以看出，溶液中如没有 $TiCl_3$ 还原剂，是不能进行化学镀锡的。当 $TiCl_3$ 浓度达到3g/L时，析出速率将急速增加；$TiCl_3$ 浓度达到6g/L时，析出将停止；所以 $TiCl_3$ 浓度应控制在3～6g/L。

$TiCl_3$ 浓度与锡的析出速率间的关系如图6-11所示。

此外不同基体下，锡的析出速率也是不同的。一般来说，铜基上化学镀锡的速率最快，如图6-12所示。

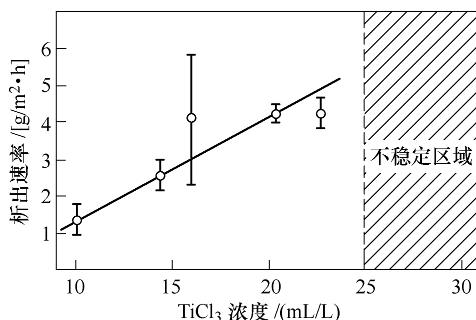


图6-11 $TiCl_3$ 浓度与锡的析出速率的关系

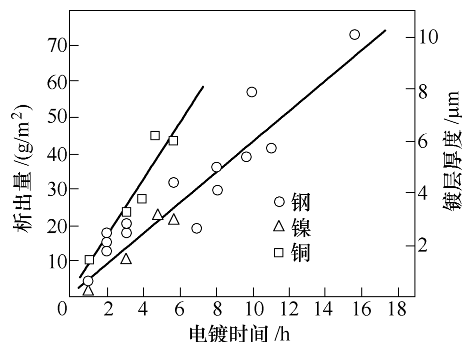


图6-12 锡的析出量与基体的关系

6.3 化学镀锡液

6.3.1 半光亮无铅化学镀锡液的原料配比是什么?

半光亮无铅化学镀锡液的原料配比如表6-3所示。

表6-3 半光亮无铅化学镀锡液原料配比 （单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	原　　料	1号	2号	3号
硫酸亚锡	15	20	30	次磷酸钠	80	80	100
硫酸	50mL	40mL	30mL	明胶	0.3	0.3	0.5
乙二胺四乙酸	3	3	5	苯甲醛	0.5mL	1mL	1mL
硫脲	80	100	120	水	加至1L		
柠檬酸	10	20	25				

6.3.2 半光亮无铅化学镀锡液制备方法和质量指标是什么？

1）半光亮无铅化学镀锡液制备方法：将乙二胺四乙酸用蒸馏水溶解，形成 A 液。在硫酸中加入硫酸亚锡，搅拌使之溶解形成 B 液。将 B 液在搅拌下加入 A 液中，形成 C 液。用蒸馏水溶解硫酸（80℃），在搅拌下加入 C 液中，形成 D 液。用蒸馏水溶解次磷酸钠，一边搅拌，一边加入 D 液中，形成 E 液。用硫酸或氨水调整 E 液的 pH 值，定容后获得化学镀锡液。

2）质量指标如表 6-4 所示。

表 6-4　质量指标

项　　目	1 号	2 号	3 号
化学镀层厚度/μm	26.4	22.7	32.7
外观	银白色	银白色	银白色
锡含量(质量分数,%)	93.4	92.8	94.6
孔隙率	<4 个/$6cm^2$		
钎焊性	在焊剂为 25% 的松香异丙醇,焊料为 60% 锡 +40% 铅的锡铅合金中的润湿时间低于 2s,钎焊性好		
存放时间	在空气中放置 3 个月后,镀层外观色泽无变化		

6.3.3 半光亮无铅化学镀锡液如何使用？具有什么特性？

化学镀锡液的工艺条件为：镀液温度为 80～90℃，pH 值为 0.8～2，化学镀时间为 3h，镀液装载量为 0.8～1.5dm^2/L，机械搅拌速度控制在 50～100r/min。

产品特性：在铜及铜合金基体上实现了锡的连续自催化沉积，沉积速率快，可以获得不同厚度的半光亮-银白色的锡-铜合金化学镀层。

明胶和苯甲醛的加入，明显提高了化学镀锡层平整度，晶粒细化明显，孔隙率低。配制好的化学镀锡液室温下及生产过程中均为透明溶液，无白色絮状物质析出。镀液配方简单，易于控制，工艺参数范围宽。

镀液稳定，使用寿命长，批次生产稳定性高。1L 化学镀液能够镀覆表面积为 12～13dm^2，厚度为 3～5μm。

化学镀层为半光亮、银白色，含有少量的铜，化学镀锡层厚度在 5～7μm 时，即可满足钎焊性要求。

化学镀层和铜基体结合牢固，无起皮、脱落及剥离。经钝化处理后，在空气中放置 3 个月后，镀层外观无变色。

镀液的均镀和深镀能力强，在深孔件、盲孔件以及一些难处理的小型电子元器件及 PCB 印制板线路等产品的表面强化处理中应用前景广泛。

6.3.4 玻璃纤维表面化学镀锡镍液的原料配比和制备方法是什么？

1. 原料配比

玻璃纤维表面化学镀锡镍液的原料配比如表 6-5 所示。

表 6-5　玻璃纤维表面化学镀锡镍液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	原　　料	1 号	2 号	3 号
氯化锡	40	45	50	柠檬酸钠	90	95	95
氯化镍	15	20	15	水	加至 1L		
次亚磷酸钠	60	65	70				

2. 制备方法

1）分别用蒸馏水溶解氯化锡、氯化镍，次亚磷酸钠和柠檬酸钠。

2）将已完全溶解的氯化锡和氯化镍溶液混合均匀后，加入到柠檬酸钠溶液中，搅拌均匀，将次亚磷酸钠溶液缓慢加入上述柠檬酸钠溶液中，并稀释至所需体积，用盐酸调节 pH 值至 3～6。

6.3.5　玻璃纤维表面化学镀锡的预处理工艺步骤是什么？镀锡镍过程如何进行？

玻璃纤维的预处理工艺步骤如下：

1）用丙酮脱脂，并用蒸馏水进行水洗。

2）将步骤1）处理过的玻璃纤维浸入0.5%～5%（质量分数）的硅烷偶联剂溶液中，浸渍2～20 min，过滤，烘干。

3）将步骤2）处理过的玻璃纤维浸入40%～65%（质量分数）的硝酸溶液中，进行粗化处理10～60min，硝酸溶液的温度维持在40～80℃。

4）将步骤3）处理过的玻璃纤维浸入浓度为5～20g/L 的 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和10～30g/L 的 HCl 混合溶液中，进行敏化处理。

5）将步骤4）处理过的玻璃纤维浸入0.1～2g/L 的 $PdCl_2$ 和1～20mL/L 的 HCl 混合溶液中，进行活化处理。

玻璃纤维表面化学镀锡镍工艺步骤如下：

1）将预处理工艺处理后的玻璃纤维放入配制好的镀液中，进行化学镀锡镍，施镀温度为80～100℃，施镀时间0.5～5h。

2）将上述所制得的镀锡镍玻璃纤维烘干，烘干温度控制为60～100℃。

6.3.6　化学镀锡镍玻璃纤维有什么特点？

1）所提供的化学镀锡镍玻璃纤维有良好的导电特性，表面锡含量为10%～40%（质量分数），镍含量为2%～20%（质量分数）。

2）与常用的球形、片状等电磁力功能填料相比，化学镀锡镍玻璃纤维是一种微米级纤维材料，对改善涂层功能骨架有良好作用。

3）化学镀锡镍玻璃纤维的制备均在低温下进行，节约能源，使用方便。

4）化学镀锡镍玻璃的制备方法简单、方便、易于操作和控制，完全使用常规设备，可广泛用于非金属粉体上化学镀锡镍工艺中，投资小，风险低，便于推广。

6.3.7　低温化学镀锡液的原料配比和制备方法是什么？

1. 低温化学镀锡液原料配比

低温化学镀锡液原料配比如表6-6所示。

表6-6　低温化学镀锡液原料配比　（单位：g）

原　料		1号	2号	3号	4号	5号
A溶液	硫酸亚锡	20	45	30	40	30
	浓硫酸(质量分数为98%)	20mL	50mL	30mL	45mL	30mL
	聚乙二醇6000	0.05	0.25	0.1	0.2	0.15
	三乙醇胺	0.1	0.4	0.2	0.3	0.25
	平平加O	0.02	—	0.01	0.005	0.01
	去离子水或蒸馏水	加至1L				

（续）

原　料		1号	2号	3号	4号	5号
B溶液	硫脲	50	20	40	100	20
	浓硫酸（质量分数为98%）	40mL	20mL	30mL	50mL	20mL
	去离子水或蒸馏水	加至1L				

2. 制备方法

A溶液制备：首先将浓硫酸缓慢加入部分去离子水或蒸馏水中，然后依次将硫酸亚锡、聚乙二醇6000、三乙醇胺、平平加O加入，充分溶解后用去离子水或蒸馏水配至规定体积。

B溶液制备：将浓硫酸缓慢加入部分去离子水或蒸馏水中，然后加入硫脲，充分溶解后用去离子水或蒸馏水，配制溶液至规定体积。

6.3.8　如何用低温化学镀锡液进行镀锡？

镀锡的方法：将施镀材料铜或铜合金先在A溶液（6.3.7中所述）中浸泡30～180s，再在B溶液（6.3.7中所述）中浸泡60～300s，即可完全施镀，A溶液、B溶液工作温度为10～35℃。

低温化学镀锡液采用A、B两组溶液进行施镀，实现了低温（10～35℃）镀锡的可能。施镀材料在A溶液中通过范德华力、静电作用和氢键的作用，多层吸附Sn^{2+}（或Sn^{4+}）离子，在B溶液中通过硫脲及其衍生物降低铜的氧化还原电位，使吸附的锡离子通过近距离置换反应还原成锡，这样使镀锡在低温下就可快速进行。在A溶液中由于不发生化学反应，所以溶液可长时间保存，即使是在空气中有少量Sn^{2+}被氧化成Sn^{4+}，Sn^{4+}也可在B溶液中还原成金属锡。由于Sn^{4+}利用本方法也较易还原成锡，所以A溶液也不必加入抗氧剂；锡盐的水解反应属吸热反应，由于本方法施镀温度低，适当的酸度就可抑制锡盐的水解，不必另加络合剂；在B溶液中，没有或有少量的Sn^{2+}或Sn^{4+}，有适量的酸存在就不会发生水解，溶液也可长期保存。在A、B两组溶液中均未加入还原剂、络合剂、抗氧化剂，其他添加剂的量也较少，所以废镀液的处理要容易得多。

6.3.9　硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍液的原料配比和制备方法是什么？

1. 原料配比

硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍液的原料配比如表6-7所示。

表6-7　硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍液的原料配比　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	原　料	1号	2号	3号
氯化亚锡	30	40	40	乳酸	90	95	95
硫酸镍	10	12	14	水	加至1L		
次亚磷酸钠	35	40	45				

2. 制备方法

1）分别用蒸馏水溶解氯化亚锡、硫酸镍、次亚磷酸钠和乳酸。

2）将已完全溶解的氯化亚锡和硫酸镍溶液混合均匀后，加入到乳酸溶液中，搅拌

均匀。

3）将次亚磷酸钠溶液缓慢加入步骤2）所配好的溶液，并稀释至所需体积，用盐酸调节pH值至2～6。

6.3.10 硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍如何进行?

硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍工艺步骤如下：

1）用丙酮脱脂，并用蒸馏水进行水洗。

2）将步骤1）处理过的硅酸钙镁矿物晶须浸入0.5%～5%（质量分数）的硅烷偶联剂溶液中，浸渍2～20min，过滤，烘干。

3）将步骤2）处理过的硅酸钙镁晶须浸入40%～65%（质量分数）的硝酸溶液中，进行粗化处理处理10～60min，硝酸溶液的温度维持在40～80℃。

4）将步骤3）处理过的硅酸钙镁晶须浸入浓度为5～20g/L的$SnCl_2 \cdot 2H_2O$和10～30g/L的HCl混合溶液中，进行敏化处理。

5）将步骤4）处理过的硅酸钙镁晶须在0.1～2g/L的$PdCl_2$和1～20mL/L的HCl混合溶液中，进行活化处理。

6）将预处理工艺处理后的硅酸钙镁矿物晶须放入本品配制好的镀液中，进行化学镀锡镍，施镀温度为60～100℃，施镀时间为0.5～5h。

7）将上述所制得的镀锡镍硅酸钙镁导电矿物晶须烘干，烘干温度为60～120℃。

上述方法制备的硅酸钙镁导电矿物晶须经过显微镜观察镀层的致密性，用X射线能谱仪测试表面化学成分：锡含量为10%～30%（质量分数），镍含量为2%～10%（质量分数）。

6.3.11 硅酸钙镁矿物晶须表面化学镀锡-镍具有什么特点?

1）所提供的化学镀锡镍硅酸钙镁导电矿物晶须有良好的导电特性，锡含量为10%～30%（质量分数），镍含量为2%～10%（质量分数）。

2）与常用的球形、片状等电磁功能填料相比，化学镀锡镍硅酸钙镁矿物导电矿物晶须是一种微米级针状单晶体晶须材料，对改善涂层功能骨架有良好作用。

3）化学镀锡镍硅酸钙镁导电矿物晶须的制备均在低温下进行，节约能源，使用方便。

4）化学镀锡镍硅酸钙镁导电矿物晶须的制备方法简单、方便、易于操作和控制，完全使用常规设备，可广泛用于非金属粉体上化学镀锡镍工艺中，投资少，风险低，便于推广。

6.3.12 化学镀锡液的原料配比是什么?

化学镀锡液的原料配比如表6-8所示。

表6-8 化学镀锡液的原料配比 （单位：g）

原 料	1号	2号	3号	4号	5号
硫酸亚锡	10	40	25	30	35
浓硫酸(质量分数为98%)	20mL	70mL	35mL	55mL	60mL
Schiff碱	0.1	3	2	2.5	3
聚乙二醇6000	0.005	0.015	0.01	0.012	0.013

（续）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
次亚磷酸钠(含 1 个结晶水)	—	80	30	45	50
脒基硫脲	0.02	0.08	0.05	0.07	0.08
盐酸吡硫醇	0.01	0.06	0.04	0.05	0.02
4,4′-(2-吡啶亚甲基)二苯酚	0.01	0.05	0.03	0.04	0.05
葡萄糖醛酸	0.2	0.05	0.3	0.6	0.4
去离子水或蒸馏水	加至 1L				

6.3.13　化学镀锡液的制备方法是什么？

1. 原料配比

各组分配比为（g）：硫酸亚锡 10～40，聚乙二醇 60000.005～0.015，次亚磷酸钠（含 1 个结晶水）0～80，浓硫酸（质量分数为 98%）20～70mL，Schiff 碱 0.1～3，脒基硫脲 0.02～0.08，盐酸吡硫醇 0.01～0.06，4,4′-(2-吡啶亚甲基）二苯酚 0.01～0.05，葡萄糖醛酸 0.05～0.6，去离子水或蒸馏水加至 1L。

Schiff 碱为水杨醛缩氨基硫脲。硫酸亚锡可以用氯化亚锡替代。

2. 制备方法

1）首先将浓硫酸缓慢加入去离子水中（体积分数为 50%～70%）。

2）然后依次将硫酸亚锡、Schiff 碱、聚乙二醇 6000、次亚磷酸钠、脒基硫脲、盐酸吡硫醇、4,4′-(2-吡啶亚甲基）二苯酚和葡萄糖醛酸加入。

3）充分溶解后将溶液过滤并用去离子水配至规定体积。

6.3.14　化学镀锡液有什么特点？如何应用？

镀锡溶液中含有络合剂 Schiff 碱和脒基硫脲，可有效降低铜的电极电位，使置换应用能够进行。盐酸吡硫醇使镀层光亮度增加。4,4′-(2-吡啶亚甲基）二苯酚和葡萄糖醛酸的使用使镀液更稳定，常温下镀液可稳定保存 90 天以上。该镀锡溶液工艺过程易于控制，既可在钢材上，也能在铜或铜合金材料表面置换镀锡。使用该镀锡溶液得到的镀层厚度范围宽，能够满足多数用户要求。

化学镀锡液主要应用于化学镀锡。化学镀锡溶液用在钢铁、铜或铜合金材料表面置换镀锡，其工作温度为 20～65℃，施镀时间为 30～90s，镀层厚度为 0.45～1.42μm。

6.3.15　铜及铜合金化学镀锡液的原料配比是什么？

铜及铜合金化学镀锡液的原料配比如表 6-9 所示。

表 6-9　铜及铜合金化学镀锡液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号
甲磺酸锡	77.2	50		77		77	77
甲磺酸银	2.01	1					2.01
对甲酚磺酸银						1.3	
对氨基苯磺酸							48
甲磺酸	144	144				144	144
乙磺酸							
2-羟基乙磺酸		63	230				
2-羟基乙磺酸锡			84				

（续）

原　　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号
2-羟基乙磺酸银			1.2				
2-羟基丙磺酸锡					100		
2-羟基丙磺酸银				1.3	5		
2-羟基丙磺酸				210			
酒石酸				120			
柠檬酸	153	153	195		153		
乳酸			75				
对甲酚磺酸	94			94		94	
葡萄糖酸						145	
磺基水杨酸					62		56
β-环糊精	15	5	15	15	15	15	20
氨基苯酚							60
硫脲	76	45	98	76	76	76	76
3-羟基丙磺酸					210		
1,3-二甲基硫脲	60						
甲基胍					26		
2,4,6-三硫缩三脲			102				
2,4,6-三氯苯甲醛					4		
2,2-二硫吡啶				30			
2,2-二硫苯胺						52	
2,2-二硫缩二脲							35
次亚磷酸钠	45		45	45		45	60
麝香草酚				20			
抗败血酸			24		24	24	
苯甲醛			4	4			9
次亚磷酸		30			44		
对苯二酸	15	5					
α-吡啶甲酸		3				4	
氯化十六烷基吡啶鎓			10				
溴化十六烷基吡啶鎓		5					
氯化十六烷基三甲铵					10	10	
咪唑	5						
辛基酚聚氧乙烯醚（OP-10乳化剂）	7			7			7
去离子水	加至1L						

6.3.16 铜及铜合金化学镀锡液如何使用？

铜及铜合金化学镀锡液主要应用于敷铜或铜合金的线路板，也适用于其他铜材的镀锡防腐蚀等。

铜及铜合金只需经4～8min化学镀锡处理，就可简便、快捷地在其表面获得光亮、平整、不会产生锡须的具有一定厚度的锡层。铜及铜合金化学镀锡液不仅适用于敷铜或铜合金的线路板（PCB），也适用于其他电子元件、黄铜等铜合金（铜的质量分数大于70%）件的化学镀锡，以及各种铜线材、气缸活塞、活塞环等镀锡，铜材料的镀锡防

腐蚀等。

6. 3. 17　烷基磺酸化学镀锡液的原料配比是什么？

烷基磺酸化学镀锡液的原料配比如表 6-10 所示。

表 6-10　烷基磺酸化学镀锡液的原料配比　　（单位：g）

原　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
甲烷磺酸亚锡	5	15	15			
甲烷磺酸	100	100	140			
硫脲	100	100	120			
柠檬酸		5	10			
次磷酸钠	100	100	100			
聚乙二醇	5	5	5			2
甲酚磺酸			5			
2-羟基丁基-1-磺酸银			10			
间苯二酚	10					4
对苯二酚		5				
羟基甲烷磺酸银		10				
乙烷磺酸铋	25					
丁炔二醇	2				1. 5	
乙炔二醇		1				
羟基丙烷吡啶嗡盐			1			1. 5
乙烷磺酸亚锡				40		
丙烷磺酸				250		
丙烷基硫脲				250		
富马酸				20		
甲醛				150		
聚氧乙烯烷基胺				10		2
聚氧乙烯山梨糖醇酯				10		
苯酚磺酸				25		
丙烷磺酸镍				30		
丙烷磺酸吡啶嗡盐				3		
2-丙烷磺酸亚锡					30	
2-羟基乙基-1-磺酸					200	
1,2-亚乙基硫脲					100	
酒石酸					100	
氨基硼烷					50	
聚氧乙烯烷基芳基醚					5	
聚乙烯亚胺					5	
抗坏血酸					7	
均苯三酸					2	
2-丙烷磺酸铜					10	
2-羟基乙基-1-磺酸亚锡						20
羟基甲烷磺酸						120
硫代甲酰胺						100
葡萄糖酸						50
次磷酸胺						90
聚氯乙烯壬酚醚						2
邻苯二酚						4
2-丙烷磺酸锆						50
水	加至 1L					

6.3.18　使用烷基磺酸化学镀锡液进行化学镀锡的步骤是什么?

1）将铜或铜合金待镀工件进行预处理，预处理包括脱脂、酸洗、微蚀和预镀。

2）将经预处理的铜或铜合金工件放入烷基磺酸化学镀锡液中进行镀锡，镀锡操作时，化学镀锡浴槽温度为50～65℃，镀液pH值为1.0～2.5，时间为15～30min。

3）镀锡后进行中和处理和防变色处理。

步骤1）中所述的预镀处理是在化学镀锡之前，在铜或铜合金工件上置换一层薄而均匀的锡层，然后在该层上化学镀锡，提高镀层的结合力。

6.3.19　烷基磺酸化学镀锡有什么特点?

烷基磺酸化学镀锡采用预浸化学镀两步法镀锡，镀层光亮，厚度可达2.5μm/20min，无须晶生长。因此，采用本品在印制线路板或电子元器件表面化学镀上的锡合金层，具有良好的焊接性，确保印制电路板表面具有良好的焊接性，可以保证接插件或表面贴装件与电路所在位置牢固结合；对助焊剂无影响，镀液中不含对环境有害的铅、镉等重金属，难处理的络合剂和螯合剂。烷基磺酸化学镀锡液及其方法适宜于PCB版、IC引线架、连接器等无铅焊接性镀层的需求。

6.3.20　锡的连续自催化沉积化学镀液的原料配比是什么?

锡的连续自催化沉积化学镀液的原料配比如表6-11所示。

表6-11　锡的连续自催化沉积化学镀液的原料配比　　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	原　　料	1号	2号	3号
氯化亚锡	30	20	15	次磷酸三钠		80	80
盐酸	40mL	50mL	60mL	次磷酸钠	100		
乙二胺四乙酸二钠	5	3	3	明胶	0.5	0.3	0.3
硫脲	120	100	80	苯甲醛	1mL	1mL	0.5mL
柠檬酸		20	15	水	加至1L		
柠檬酸三钠	30						

6.3.21　锡的连续自催化沉积化学镀液制备方法和质量指标是什么?

1. 制备方法

1）将乙二胺四乙酸二钠用蒸馏水溶解，形成A液。

2）在盐酸中加入氯化亚锡，搅拌使之溶解形成B液。

3）将B液在搅拌下加入A液中，形成C液。

4）用蒸馏水溶解硫脲，在搅拌下加入C液中，形成D液。

5）用蒸馏水溶解柠檬酸三钠，在搅拌下加入D液中，形成E液。

6）用蒸馏水溶解明胶至透明溶液，过滤后加入E液中。

7）将苯甲醛加入E液中。用盐酸或氨水调整E液的pH值，定容、过滤后获得化学镀锡液。

2. 质量指标

质量指标如表6-12所示。

6.3.22　锡的连续自催化沉积化学镀有什么特点?

1）在铜基上实现了锡的连续自催化沉积，沉积速度快，可以获得不同厚度的银白

色-半光亮的锡-铜合金化学镀层。

表 6-12　质量指标

项　　目	1 号	2 号	3 号
化学镀层厚度/μm	31. 4	25. 5	21. 2
外观	银白色-半光亮		
锡含量(质量分数,%)	95. 8	93. 6	92. 8
孔隙率	<4 个/6cm^2		
钎焊性	在焊剂为 25% 的松香异丙醇,焊料为 60% 锡 +40% 铅的锡铅合金中的润湿时间低于 2s,钎焊性好		
存放时间	在空气中放置 3 个月后,镀层外观色泽无变化		

2）镀层表面平整度提高，明胶和苯甲醛在化学镀液中的加入，晶粒细化明显，孔隙率降低。

3）镀液配方简单，易于控制，工艺参数范围宽。

4）镀液稳定，使用寿命长，批次生产稳定性高。

5）沉积厚度为 3～5μm，1L 化学镀锡液的镀覆面积为 12～13dm^2。

6）化学镀层为半光亮、银白色，厚度在 5～7μm 时，可以满足钎焊性要求。

7）化学镀层和铜基体结合牢固，无起皮、脱落及剥离。

8）化学镀层经钝化处理后，抗变化能力强。

9）镀液的均镀和深镀能力强，在深孔件、盲孔件、一些难处理的小型电子元器件及印刷板线路等产品的表面强化处理中应用前景广泛。

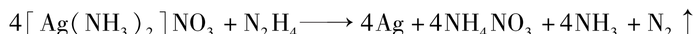
第 7 章　化 学 镀 银

7.1　化学镀银原理

7.1.1　化学镀银反应过程是什么？

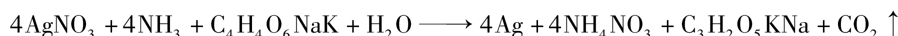
银的氧化还原电位比较正，因此可以使用各种还原剂，以下是几种代表性还原剂的化学镀银反应过程。

1）肼溶液：



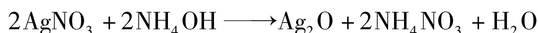
$$4[Ag(NH_3)_2]NO_3 + N_2H_4 \longrightarrow 4Ag + 4NH_4NO_3 + 4NH_3 + N_2\uparrow$$

2）葡萄糖溶液：

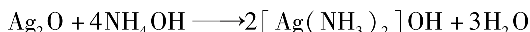


$$4AgNO_3 + 4NH_3 + C_4H_4O_6NaK + H_2O \longrightarrow 4Ag + 4NH_4NO_3 + C_3H_2O_5KNa + CO_2\uparrow$$

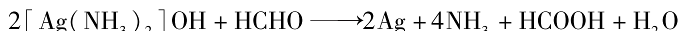
3）甲醛溶液：



$$2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O$$

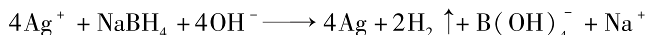


$$Ag_2O + 4NH_4OH \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$



$$2[Ag(NH_3)_2]OH + HCHO \longrightarrow 2Ag + 4NH_3 + HCOOH + H_2O$$

4）硼氢化物溶液：



$$4Ag^+ + NaBH_4 + 4OH^- \longrightarrow 4Ag + 2H_2\uparrow + B(OH)_4^- + Na^+$$

7.1.2　不同还原剂下的化学镀银的沉积速率有什么区别？

以甲醛、葡萄糖、酒石酸盐作为还原剂的化学镀银的沉积速率如图 7-1 所示。从图中可以看出，不同还原剂下化学镀银的沉积速率有所不同。镀液组成为 $NaAg(CN)_2$ 10.5g/L、NaCN 5g/L、NaOH 16g/L，75℃ ±2℃时，以 KBH_4 作为还原剂的化学镀银的沉积速率如图 7-2 所示。

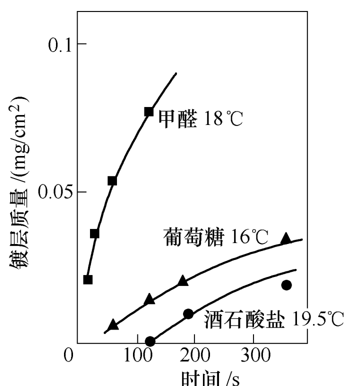


图 7-1　以甲醛、葡萄糖、酒石酸盐作为还原剂的化学镀银的沉积速率

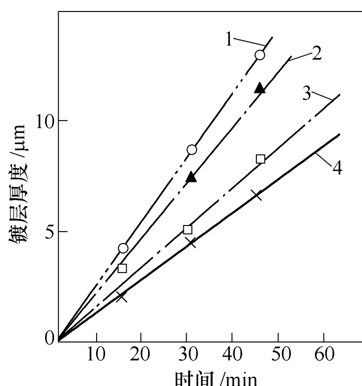


图 7-2　以 KBH_4 作为还原剂时的化学镀银的沉积速率

1—11.0g/L　2—8.0g/L　3—5.5g/L　4—2.7g/L

7.1.3　化学镀银镀液由什么组成？

化学镀银镀液由银盐和还原剂两种成分组成，银盐为银氨络合物溶液，还原剂有葡萄糖、肼、KBH_4、$NaBH_4$、酒石酸盐、甲醛、DMAB。化学镀银镀液如表7-1所示。

表7-1　化学镀银镀液

银盐/(g/L)	还原剂/(g/L)	络合剂/(g/L)	调整剂,pH值	温度/℃
$AgNO_3$ 3.4～34	转化糖① 13～15	$NH_3 \cdot H_2O$	KOH,3.5～45	25
$AgNO_3$ 3.4	酒石酸钾钠15	$NH_3 \cdot H_2O$ 3mL/L	KOH,5.7	25
$AgNO_3$ 5.1	葡萄糖8	$NH_3 \cdot H_2O$ 2.6mL/L	KOH,3.5	50
$AgNO_3$ 13.6	N_2H_4 13	KCN 15	NaOH,50	95
$NaAg(CN)_2$ 2.1	$NaBH_4$ 1	NaCN 0.25	NaOH,40	95
$NaAg(CN)_2$ 2.1	DMAB 2	NaCN 1	NaOH,8	60
$NaAg(CN)_2$ 10.5	KBH_4 5.5	NaCN 5		75

① 转化糖也称还原糖，是蔗糖在受催化剂催化，与水起分解作用，还原成葡萄糖和果糖的混合物。

7.1.4　如何配制银盐溶液？

1）用适量蒸馏水分别将硝酸银、氢氧化钠溶解。

2）边搅拌边向硝酸银溶液中缓缓加入氨水，至生成的氢氧化银沉淀刚好溶解。

3）搅拌均匀后，向上述溶液中加入氢氧化钠溶液，此时又形成氢氧化银沉淀，再滴加氨水至沉淀刚好溶解，继续滴加2～3滴。对不含氢氧化钠的溶液，则直接向硝酸银溶液中加入氨水至沉淀刚好溶解后，再过量滴加2～3滴氨水即可。

4）加入余下的蒸馏水。

普通还原溶液将所需量还原剂用水溶解即可。

配好的溶液存放时，有可能因为水蒸发而在容器壁上形成雷银（$AgNH_3$、AgN混合物），它具有爆炸性，所以溶液应密封放入褐色玻璃瓶中，在避光阴凉处保存。用过的废液也有生成雷银的可能性，因此要向废液中加盐酸以形成氯化银沉淀，防止发生事故。

化学镀银层的化学稳定性较差，在空气中易氧化变色，因此镀后应尽快用水仔细清洗，并进行后续处理。

7.2　化学镀银液

7.2.1　凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液的原料配比是什么？

凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液的原料配比如表7-2所示。

表7-2　凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液的原料配比　　（单位：g）

原　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
硝酸银	5	10	15	22	32	40	25	7
质量分数为25%的氨水①	10	20	70	60	50	100	90	30
葡萄糖	50	18	1	25	8	40	35	10
无水乙醇①	110	60	20	150	200	70	50	100
水	加至1L							

① 单位为mL。

7.2.2 如何制备凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液？

（1）酸化提纯　将凹凸棒土的原土以体积比1∶50的比例，加到质量分数为1%～20%盐酸中进行浸泡，机械搅拌8h，离心分离，用去离子水清洗后备用。

（2）浸泡吸附　将酸化后所得的凹凸棒土以体积比1∶80的比例，加到1～10g/L的$AgNO_3$溶液中浸泡吸附，室温环境下机械搅拌3h，离心分离，用去离子水清洗后备用。

（3）还原活化　将经过氧化液浸泡吸附后的凹凸棒土以体积比1∶80的比例，加到1%～15%（质量分数）甲醛溶液中，用1mol/L NaOH调节pH值至10～12，室温条件下机械搅拌2h，离心分离，用去离子水清洗后备用。

（4）化学镀银　将经过上述还原活化处理的凹凸棒土以体积比1∶500的比例，加入到化学镀银溶液中，在30℃水浴中机械搅拌40min，施镀结束后，离心分离，用去离子水清洗，在105℃真空条件下干燥2h后，可得到超细银粉。

7.2.3 采用凹凸棒土纳米纤维表面化学镀银液制备的镀层有什么特点？

采用此方法制备的金属镀层密度较小，金属包覆完整，成本低，具有棒状结构，给凹凸棒土的开发应用开创了一个新的领域。

在凹凸棒土粉体表面镀覆一层化学镀银层，制得银包覆化凹凸棒土粉体，此一维超细金属化粉体在形成导电材料、磁屏蔽材料、导磁材料、电真空材料时，可以通过棒搭桥形成网状结构，与球形纳米粉体、不规则纳米粉体相比，可以少量的成分，获得同样性能的导电体或磁、电屏蔽体，极大地节省了纳米粉体的消耗量。

7.2.4 非金属材料表面自组装化学镀银液的原料配比和制备方法是什么？

1. 原料配比

非金属材料表面自组装化学镀银液的原料配比如表7-3、表7-4所示。

表7-3　非金属材料表面自组装化学镀银液的原料配比（Ⅰ）

原　料	$AgNO_3$	水	NaOH
含量(质量份)	0.01～0.09	5～8	0.1～0.5

表7-4　非金属材料表面自组装化学镀银液的原料配比（Ⅱ）

原　料	葡萄糖	水	酒石酸	乙醇
含量(质量份)	0.02～0.08	8～13	0.02～0.08	1～2(体积)

2. 制备方法

Ⅰ溶液的制备：将$AgNO_3$溶于水中，在搅拌下滴加氨水，直至析出的Ag_2O沉淀完全溶解；然后，加入NaOH，溶液再次变黑，继续滴加氨水至完全澄清。

Ⅱ溶液的制备：将葡萄糖与酒石酸溶于5～8质量份水中，冷却后加入乙醇和3～5质量份水。

Ⅰ溶液与Ⅱ溶液按1∶1的体积比混合，即得所需化学镀镀液。

7.2.5 非金属材料表面自组装化学镀银液的产品特性是什么？

该化学镀银液主要应用于非金属材料表面自组装化学镀银。将经过处理的带有金或银溶胶的硅基底放入化学镀液中，室温下反应时间为15～120s，具体时间根据实际需要

控制。得到银的沉积层，适应于多种表面形态的基底的加工与修饰的需要，特别适用于光学元件上镀银膜，成本低，方法简单，有利于规模加工。

使用氨基硅烷为自组装分子对基底进行修饰，修饰分子与基底间存在键合作用，另一端与化学镀的催化剂有强烈的静电相互作用，催化剂诱发的银的还原使催化中心不断变大，进而形成与基底结合牢固的银的沉积层。所得的沉积层比巯基硅烷修饰情况下的结合力高。

使用小颗粒纳米级的金或银纳米粒子，作为化学镀的催化剂，对修饰的基底进行活化，再进行化学镀时，不但使化学镀过程更容易被引发，还可以通过对纳米粒子粒径的控制，保证对银沉积层的生长速度的控制。

制备出的银膜光亮导电，具有和本体电极一致的电化学性质，所以它还可以应用于（光谱）电化学研究领域中。

7.2.6　玻璃化学镀银液的原料配比是什么？

玻璃化学镀银液的原料配比如表 7-5、表 7-6 所示。

表 7-5　玻璃化学镀银液的原料配比（Ⅰ）

原　　料	硝酸银	水	氢氧化钠	氨
含量(质量份)	0.05 ~5	100 ~200	0.01 ~0.5	1 ~10(体积)

表 7-6　玻璃化学镀银液的原料配比（Ⅱ）

原　　料	葡萄糖	水	酒石酸	乙醇
含量(质量份)	0.05 ~10	100 ~500	1 ~20	10 ~200(体积)

7.2.7　如何制备玻璃化学镀银液？

玻璃片先经水、丙酮洗涤，再用洗液浸泡 30min；取出玻璃片，依次用自来水、去离子水、双蒸水洗涤，干燥；然后将上述玻璃片依次用苯、丙酮、双蒸水回流抽提各 2h，取出干燥；然后用 2g/L 的 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 水溶液敏化 5min，再用双蒸水洗涤并干燥；最后将硝酸银溶于 600mL 水中，并滴加氨水，且要求要不断搅拌，直至析出的氧化银沉淀完全溶解。加入氢氧化钠后，溶液再次变黑，继续滴加氨水至完全清澈，得到Ⅰ溶液。还原液（Ⅱ溶液）的配制，是先将葡萄糖与酒石酸溶于水中，煮沸 10 min，冷却后加入乙醇和剩余的水，得到Ⅱ溶液。将玻璃片置于镀槽中，再将Ⅰ、Ⅱ两种溶液以 1∶1 的体积比混合，于 25℃的环境条件下实施镀银。

7.2.8　为什么玻璃化学镀银的镀层牢固？

由于在洁净玻璃上组装了带巯基的单分子层，然后在单分子层上镀银，所镀的银层是通过化学键结合在玻璃基体上的，故具有提高镀层质量，使镀银层牢固的优点。在玻璃基体上组装的带巯基的单分子层十分均匀，从而使镀层也能均匀。此外，由于可以将待镀玻璃置于镀液中处理，这就能在玻璃基体的内、外表面上镀银，且可对不规则玻璃基体镀银。

用扫描电镜对经巯基-丙基-三甲氧基硅烷单分子层自组装修饰后的玻璃片镀银表面进行观察，将组装有巯基-丙基-三甲氧基硅烷的玻璃片置于 200℃的恒温炉中，恒温处

理 2h 后，使用双面胶带进行粘贴，再用橡胶反复摩擦胶带，然后撕去双面胶带，再用扫描电镜观察。发现经过单分子层自组装修饰的玻璃镀银，通过 Ag-S 化学键将玻璃和银层结合起来，因此镀层比较牢固。

7.2.9　化学置换镀银添加剂的原料配比是什么？

化学置换镀银添加剂的原料配比如表 7-7 所示。

表 7-7　化学置换镀银添加剂的原料配比　（单位：g）

原　料		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
第一组分	绿原酸	1	1	1	1	1
	烟酸	750	500	600	550	500
	3,4′,4″,4‴-四磺酸酞菁铜四钠盐	100	250	180	200	150
第二组分	聚乙二醇 6000	1	1	1	1	1
	平平加	0.5	1.2	0.8	0.9	0.5
	抗坏血酸	0.6	0.1	0.4	0.3	0.5
第三组分	2-巯基苯并噻唑	1	1	1	1	1
	苯并三氮唑	0.8	1.5	1.1	1	1
	苄基硫脲盐酸盐	1.5	1	1.3	1.3	1
第一组分		1	1	1	1	1
第二组分		0.01	0.1	0.05	0.02	0.07
第三组分		0.12	0.05	0.08	0.1	0.09
蒸馏水		加至 1L				

7.2.10　化学置换镀银液的原料配比是什么？

化学置换镀银液的原料配比如表 7-8 所示。

表 7-8　化学置换镀银液的原料配比　（单位：g）

原　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
硝酸银	30	20	12	25	15
乙二胺①	50	40	20	45	35
镀银添加剂①	15	12	8	10	8
蒸馏水	加至 1L				

① 单位为 mL。

7.2.11　化学置换镀银液如何应用？

1）将硝酸银、乙二胺、镀银添加剂按下列组成配制成镀液：硝酸银 12～30g/L、乙二胺 20～50mL/L、镀银添加剂 8～15mL/L。

2）取 100L 镀液置于 3m×0.2m×0.2m 的镀槽中，镀液温度维持在 20～40℃。

3）将欲施镀的直径为 0.2～0.6mm 的铁基线材进行脱脂、酸洗、水洗、吹干（风刀）再进入镀槽中，以 0.5～3m/min 的速度在镀液中运行。

4）施镀线材从镀液中被牵引出来后，进行抛光。

5）施镀过程中，适时补加硝酸银，以使 Ag^+ 浓度不低于 6g/L。每施镀 100kg 线材，补加镀银添加剂 8～10mL/L。镀液呈浑浊状态后，停止施镀，更换镀液。

采用本镀银液添加剂进行镀银，不需要使用氰化物与还原剂（如葡萄糖），能对铁基线材连续施镀，利于工业生产。

7.2.12　微碱性化学镀银液的原料配比是什么?

微碱性化学镀银液的原料配比如表 7-9 所示。

表 7-9　微碱性化学镀银液原料配比　(单位: g)

原　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号
硝酸银	0.6		6	10		1	
三乙烯四胺	20						
甘氨酸	10						
柠檬酸	5						
Ag^+ ($[Ag(NH_3)_2]^+$)		2					
EDTA		30					
硝酸铵		40					
乳酸		2					
DTPA			40				
柠檬酸三铵			30				
碳酸铵				40			
磺基水杨酸				40			
丙氨酸				40		60	
硫酸银					3		
硫酸铵					20		50
亚氨二磺酸					30		
柠檬酸铵					2		
磷酸铵						20	
邻苯二甲酸						10	
氨磺酸银							8
氨磺酸							30
酒石酸							20
去离子水	加至 1L						

7.2.13　微碱性化学镀银液有哪些应用? 有什么特点?

(1) 产品应用　主要应用于化学镀银。在化学镀工艺中, 用氨水调节 pH 值为 7.8～10.2, 采用该镀银液在 40～70℃下对工件施镀 0.5～5min 即可。

(2) 产品特性　镀液不含硝酸, 无咬蚀铜线或侧蚀问题。镀液不含缓蚀剂及渗透剂, 为全络合剂系统, 所得银层为纯银层, 它具有优良的导电性、防变色性能和很低的高频损耗, 低接触电阻、易清洗和高的打线强度。纯银层焊接时焊球内没有气孔, 焊接强度高。镀液的 pH 值为 8～10 , 呈微碱性, 不会攻击绿漆, 施镀时间可达 1～5min, 可以保证盲孔内全镀上银, 同时又不会咬蚀铜线或发生侧蚀。

7.2.14　有机纤维的化学镀银液的原料配比是什么?

有机纤维的化学镀银液的原料配比如表 7-10 所示。

表 7-10　有机纤维的化学镀银液原料配比　(单位: g/L)

原　料		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
镀银液	$AgNO_3$	25	35	25	35	30	20
	NH_3H_2O①	15	17	15	25	15	10
还原剂	$C_6H_{12}O_6$	45	45	25	45	35	10
水	加至 1L						

① 单位为 mL。

7.2.15 如何制备有机纤维的化学镀银液?

1. 预处理工艺

1）将原料缠绕成所需要的匝，浸入丙酮溶液中，放到超声清洗器中清洗 5 ~ 15 min，然后取出晾干。

2）分别用硝酸溶液（0.1 ~ 0.5mol/mL）和盐酸溶液（0.05 ~ 0.40mol/mL）进行表面活化处理，时间为 30 ~ 180 min，然后取出，用去离子水清洗，烘干。

3）放入敏化剂（$SnCl_2$ 溶液 10 ~ 30g/L）中敏化 10 ~ 480min，取出用去离子水洗净，烘干。

4）放入催化剂（$PbCl_2$ 溶液 0.05 ~ 0.25g/L）中催化 10 ~ 480min，取出用去离子水洗净，烘干。

2. 化学镀银工艺

将经过预处理的原料放入镀池中，取适量的镀银液和还原液倒入镀池中，并将原料淹没。镀池的温度控制在 20 ~ 45℃，并需要不断搅动原料使镀层均匀。镀膜结束后将产品取出，用清水投洗干净，晾干或烘干即可。

具体的镀膜过程为：$AgNO_3$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 作用形成稳定的络银离子，当遇到还原性较强的基团或离子时，Ag 被还原出来，在活泼的原料纤维表面吸附，沉积，当实现连续覆盖并具有一定厚度时，即可得到所需产品。

7.2.16 有机纤维化学镀银过程中影响镀层质量的因素有哪些?

预处理工艺非常重要。其中原料表面的清洁状况、活化剂的浓度和活化时间的长短、敏化剂和催化剂的浓度，以及敏化和催化时间的长短等都直接影响到镀层和产品的质量，需要严格控制。预处理工艺的每一步的缺少都将影响到产品的质量，甚至制备不出合格的产品。通过预处理工艺可以使原料表面得到充分的活化、敏化和催化，大大地提高了镀银的均匀性和镀层的附着强度。

镀银液和还原液的配比对所制备的低电阻率导电纤维的质量有较大的影响。通过控制配比可获得不同颜色和厚度的镀层。

镀池的温度对镀速、镀层的颜色和质量也有比较明显的影响，温度高的条件下施镀，镀速较快，颜色偏黄，镀层的附着强度降低；温度低时则镀速慢，镀层薄。

制备的低电阻率导电纤维的镀层为银灰色（有时表面稍微有黄色），表面有光泽、均匀、镀层晶粒大小及分布均匀，电阻率低（0 ~ 1.0Ω/cm），镀层附着力高；成本低廉，工艺简单，纤维可以成匝施镀，可以直接用于工业化大批量生产。

第 8 章　化 学 镀 铅

8.1　化学镀铅溶液

8.1.1　化学镀铅镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀铅镀液配方及工艺条件如表 8-1 所示。

表 8-1　化学镀铅镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
氯化铅（$PbCl_2$）	11～22g/L	三氯化钛（$TiCl_3$）（25%溶液）	4.6～7.7g/L
乙二胺四乙酸二钠（Na_2EOTA）	30～60g/L	pH 值	9
柠檬酸钠（$Na_2C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）	71～142g/L	温度	60℃
氨基三乙酸［$N(CH_2COOH)_3$］	38g/L	沉积速率	3.2μm/h

8.1.2　如何配制化学镀铅溶液？

1）将 $PbCl_2$ 用水调成糊状。

2）将 EDTA、柠檬酸钠、氨基三乙酸分别溶解。

3）将糊状的 $PbCl_2$ 缓慢地溶解在 EDTA 络合剂溶液中。

4）将 3）与柠檬酸钠、氨三乙酸溶液混合。

5）将 $TiCl_3$ 用 20%（质量分数）HCl 溶解。

6）将还原剂溶液加入 4）液中，并搅拌均匀。

7）用氨水调整 pH 值，并将溶液稀释至规定体积。

8）加温至 60℃。

8.2　工艺条件及溶液组成对析出速率影响

8.2.1　化学镀时间与镀层厚度有什么关系？

化学镀时间与析出铅层厚度有一定的关系。随着化学镀时间增加，厚度会随之增加，镀 60min 后，镀层厚度可达 1.9μm，但如果继续施镀，镀层反而会减薄。

如果镀 60min 后将镀液更新，再继续镀，则镀层厚度可达 2.5μm。但要注意的是，工件中间出槽后，不可用水清洗，否则就镀不上了。经水洗后，镀层表面会生成氧化铅。

8.2.2　化学镀条件与沉积速率有什么关系？

化学镀温度及 pH 值对沉积速率的影响如图 8-1 所示。从图可以看出在 pH 值为 9，温度为 60℃时，沉积速率最快。

8.2.3　络合剂对沉积速率有什么影响？

镀液中的 EDTA、柠檬酸钠及 NTA 等络合剂的浓度对沉积速率的影响如图 8-2 所

示。从图中可以看出，EDTA 浓度在 11g/L 以下，不能析出镀层，浓度如高出 89g/L 时，镀液会生成白色浑浊物。因此镀液的 EDTA 浓度应控制在 11～89g/L。另外，EDTA 浓度在 30～89g/L 时，对析出速率影响不大，几乎保持在一定值。如果在化学镀液中不添加柠檬酸钠，化学镀时会生成白浊状分解物。实验结果表明：柠檬酸钠浓度应控制在 36～178g/L。镀液中如不添加氨三乙酸（NTA），不会影响镀液的稳定性；随 NTA 浓度增加析出速率迅速增决，浓度为 38g/L 时析出速率最大；浓度再增加，析出速度会下降；当 NTA 浓度达到 76g/L 后，溶液会生成白色浑浊物。

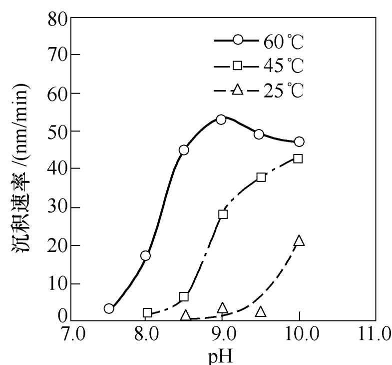


图 8-1　化学镀温度及 pH 值对沉积速率的影响

8.2.4　$PbCl_2$ 浓度对沉积速率有什么影响？

随 $PbCl_2$ 浓度的升高，沉积速率加快。当 $PbCl_2$ 浓度达到 33g/L 时，沉积速率达到最大值，为 4.02μm/h。$PbCl_2$ 浓度对沉积速率的影响如图 8-3 所示。

8.2.5　$TiCl_3$ 浓度对沉积速率有什么影响？

$TiCl_3$ 浓度对沉积速率的影响如图 8-4 所示。当 $TiCl_3$ 浓度达到 1.54g/L 时，才有可能析出铅层。其浓度增加，明显地会加快析出，当浓度在 4.6～7.7g/L 时，沉积速率达到最大值。

另外，镀液中 NTA 浓度将会影响 $TiCl_3$ 的还原作用，如图 8-4 所示。当 NTA 低于 19g/L 时，镀液将分解，不能进行化学镀。因此，应注意 NTA 与 $TiCl_3$ 的浓度比。

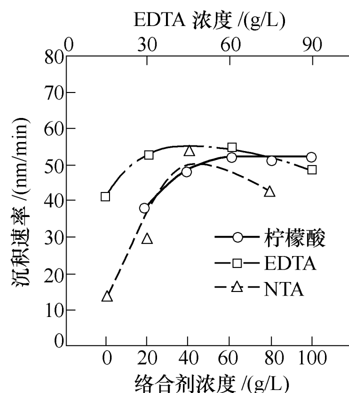


图 8-2　络合剂浓度对沉积速率的影响

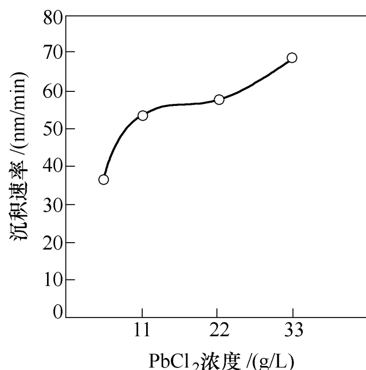


图 8-3　$PbCl_2$ 浓度对沉积速率的影响

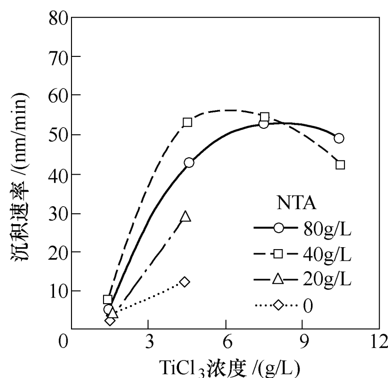


图 8-4　$TiCl_3$ 浓度对沉积速率的影响

第 9 章　化 学 镀 金

9.1　化学镀金的特点

9.1.1　化学镀金有什么特点？

金是一种黄色光亮的金属，有极好的延展性和可塑性。镀金层具有优异的化学稳定性及耐磨性，是电子工业，特别是大规模集成电路技术不可缺少的；镀金层具有优良的光泽性、防护性和导电性，广泛应用于工艺首饰品装饰。

化学镀金与电镀金相比，具有以下优点：

1）镀层厚度均匀，无明显的边缘效应，化学镀层晶粒细、致密、无孔，具有光亮或半光亮外观和防腐能力。

2）化学镀金不需要复杂设备，操作简单，且能在非金属表面进行施镀。

9.1.2　化学镀金有哪些应用？

化学镀金广泛应用于电子工业的印制板线路插脚，集成电路的框架引线，继电器的防腐导电面和接点等场合。特别是在近十几年，由于其优越的镀层性能，化学镀金还被用于宇宙空间技术和在极端条件下使用的尖端军事设备。

化学镀金作为化学镀的重要分支，至今虽不过十几年的历史，但发展十分迅猛。1950 年美国通过了第一个化学镀金专利，十年后氰化物络合技术便投入生产。20 世纪 80 年代至今，随着科学技术的飞速发展，一系列低成本、高效率络合剂、催化剂、还原剂的产生，化学镀金技术更是突飞猛进。随着电子产业的高速发展，化学镀金的重要性日益增强。

9.2　硼氢化钾化学镀金和二甲基硼烷（DMAB）化学镀金

9.2.1　硼氢化钾化学镀金和 DMAB 化学镀金的镀液配方及工艺条件是什么？

表 9-1 为含硼氢化钾和 DMAB 的化学镀金镀液配方及工艺条件。由表可知，这种化学镀金液是很简单的，在不存在杂质时则该溶液是稳定的。所析出的金是纯粹的软金，只含 0.0001%（质量分数）的硼，适合于半导体接头处镀金。

表 9-1　含硼氢化钾和 DMAB 的化学镀金镀液配方及工艺条件

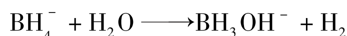
配方及工艺条件		含硼氢化钾	含 DMAB
组分浓度/(g/L)	$KAu(CN)_2$	6	6
	KCN	13	1.3
	KOH	12	46
	KBH_4	22	
	DMAB		24

（续）

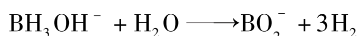
配方及工艺条件		含硼氢化钾	含 DMAB
工艺条件	温度/℃	75	85
	镀速/(μm/h)	0.7	0.4

9.2.2　硼氢化钾化学镀金和 DMAB 化学镀金的反应机理是什么？

在硼氢化钾（或硼氢化钠）溶液中的化学反应中，还原剂的 BH_4^- 水解成 BO_2^-，此外还有中间体 BH_3OH^- 的产生，反应式如下：



$$BH_4^- + H_2O \longrightarrow BH_3OH^- + H_2$$



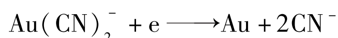
$$BH_3OH^- + H_2O \longrightarrow BO_2^- + 3H_2$$

其反应机理为在金电极的 BH_4^- 阳极氧化分为两步进行，第一步按其所处电位与化学镀金析出电位相一致。



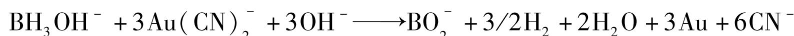
$$BH_3OH^- + 3OH^- \longrightarrow BO_2^- + 3/2H_2 + 2H_2O + 3e$$

对 BH_3OH^- 的阳极氧化反应，用极谱分析法进行分析研究，其反应可用下式表示：



$$Au(CN)_2^- + e \longrightarrow Au + 2CN^-$$

根据阴阳极反应，硼氢化钾溶液的化学镀金化学反应式如下所示：



$$BH_3OH^- + 3Au(CN)_2^- + 3OH^- \longrightarrow BO_2^- + 3/2H_2 + 2H_2O + 3Au + 6CN^-$$

9.2.3　含硼氢化钾的化学镀金沉积速率与 KOH 浓度有什么关系？

由极谱法对水解反应速率进行测试，发现 BH_3^-OH 水解成 BO_2^- 的速率是 BH_4^- 水解成 BH_3OH^- 的 500 倍，对于化学镀反应来说，硼氢化钾的利用率是很低的，其利用率不大于 3%。除此之外，该水解反应随着 pH 值的降低而加快（酸催化反应），金的析出速率随 KOH 浓度的降低而加快。因此，为了避免溶液的自然分解，KOH 的浓度应控制在 5.7g/L 以上。使用硼氢化钾镀液时，其镀层沉积速率与 KOH 浓度的关系如图 9-1 所示。

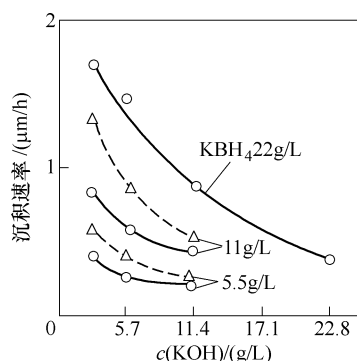


图 9-1　硼氢化钾化学镀金沉积速率与 KOH 浓度的关系

9.2.4　含 DMAB 的化学镀金沉积速率与 KOH 浓度有什么关系？

以二甲基硼烷（DMAB）取代硼氢化钾后，化学镀速率与还原剂浓度的关系与不含情况正相反，如图 9-2 所示。这是由于加入 DMAB 后，BH_3OH^- 起到还原剂的作用。由于从 DMAB 生成 BH_3OH^-，必须与 OH^- 直接反应才能进行，所以碱浓度越高，BH_3OH^- 的生成速率越快，因此金的沉积速率就增大了。

9.2.5　化学镀金在实际应用中存在哪些工艺问题？

1）沉积速率慢。

2）镀液不十分稳定。

3）氰化物是剧毒物质。

4）镀液对 Ni^{2+} 的污染非常敏感，只要 Ni^{2+} 含量为 10^{-5}mol/L，沉积速率就开始下降，Ni^{2+} 含量为 10^{-3}mol/L 时，镀液就开始分解，如图 9-3 所示。

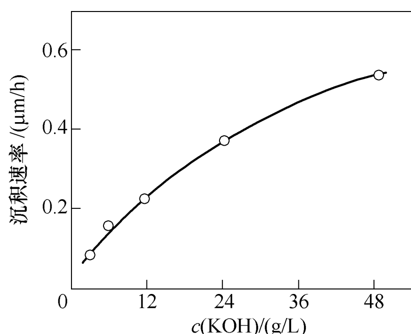


图 9-2　含 DMAB 化学镀金沉积速率与 KOH 浓度的关系

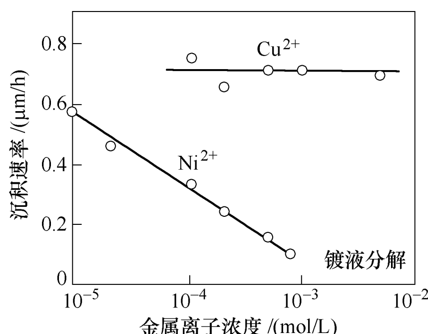


图 9-3　铜、镍离子浓度对沉积速率的影响

由于铜离子对镀液的性能没有影响，所以铜基体上镀金是不存在问题的。但是，铜上直接镀金，会发生铜向金表面扩散的问题，所以往往在其中间镀一层镍层。当用这种镀液时，在镀金初期，溶液中已存在有置换出的 Ni^{2+}，因而在镍上直接实现化学镀金就不可能进行。图 9-4 所示为微量 Ni^{2+} 对沉积速率及阳极氧化电流的影响。

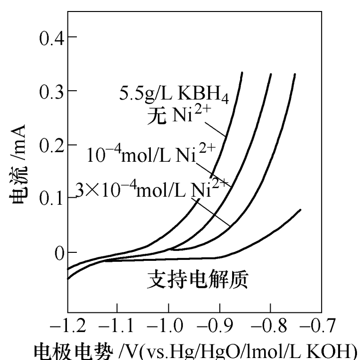


图 9-4　微量 Ni^{2+} 对沉积速率及阳极氧化电流的影响

当使用 KOH 和 KCN 的混合液时，Ni 离子形成氰络合离子 $Ni(CN)_4^{2-}$，此络合离子会优先在金表面吸附，从而阻碍了金的沉积反应。

5）在碱性溶液中如果底层金属是铝或氮化铝，将使溶液不稳定，也会使镀层不稳定，通常可使用抑制型光致抗蚀剂或不使用碱性不稳定物质。

9.2.6　如何提高化学镀金的沉积速率？

改变溶液的基本成分及化学镀工艺条件就可提高沉积速率。可用如下方法提高沉积速率：

1）在硼氢化钾溶液中降低碱的浓度，在 DMAB 溶液中提高碱的浓度。

2）提高搅拌速率。

3）提高溶液温度。

4）提高还原剂的浓度。

5）降低溶液中氰化物含量。

但是，如果不添加特殊的添加剂，当镀速提高到 2μm/h 以上时，镀液就会不稳定。可添加减极化剂、稳定剂、氧化促进剂或采用三价氰化物法。

在化学镀金时，可把 Pb^{2+} 和 Ti^{+} 等阳离子作为减极化剂。这些离子在金的表面具有强的吸附能力，引起所谓欠电位沉积（UPD）现象。Pb^{2+}/Pb 的平衡电位（或 Ti^{+}/Ti 平衡电位）析出电位是比较高的，由于析出的 Pb、$TiAu(CN)_2^-$ 起置换反应，使从 $Au(CN)_2^-$ 中析出 Au 的反应会向高电位移动（减少极化的方向）。

另一方面，添加这些离子后，$Au(CN)_2^-$ 的还原电位会向高的方向移动，起到提高镀速的目的，镀速可达到 10μm/h。

化学镀金液配方如表 9-2 所示。

表 9-2 化学镀金液配方

组分		浓度/(g/L)
溶液 1	$KAu(CN)_2$	5
	KCN	8
	柠檬酸钠	50
	EDTA	5
	$PbCl_2$	0.5
	明胶	2
溶液 2	$NaBH_4$	200
	NaOH	120

将表 9-2 中镀液 1 与镀液 2 按 10∶1（体积比）混合，70～85℃进行化学镀 30min 可得 4μm 厚镀层。

含硼氢化钠化学镀金液配方及工艺条件如表 9-3 所示。

表 9-3 含硼氢化钠化学镀金液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
$KAu(CN)_2$	5～10g/L	KBH_4	5～10g/L
KCN	6.5g/L	温度	70～80℃
KOH	11.2g/L	镀速	<10μm/h
Tl_2SO_4	5～100mg/L		

如果使用含 $KAu(CN)_4$ 的镀液，并比较加入与不加入 $PbCl_2$、$PbCl_2+TlCl$、TlCl 的溶液，会发现加入这些物质使沉积速率提高了 8～9 倍，如图 9-5 所示。

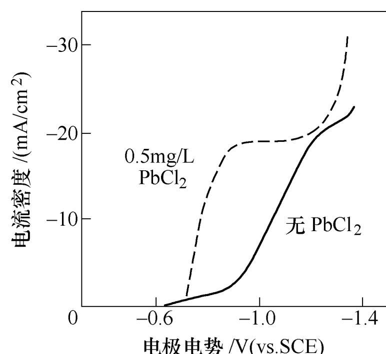


图 9-5 $Au(CN)_2^-$ 析出金的反应时的极化曲线

由于 BH_4^- 的还原作用使这个溶液中的 $Au(CN)_4^-$ 还原为 $Au(CN)_2^-$，并生成 CN^-。因此，开始配制槽液时，加入 KCN 是必要的。含 $KAu(CN)_4$ 化学镀金液配方及工艺条件如表 9-4 所示。

以 DMAB 作为还原剂的化学镀金液配方及工艺条件如表 9-5 所示。金盐的补加采用在过量的 KOH 水溶液中溶解的 $Au(OH)_3$ 来进行，以避免 CN^- 的积累。

表 9-4　含 KAu（CN）$_4$ 化学镀金液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
$KAu(CN)_2$	3g/L	$PbCl_2$	0.5mg/L
KON	11.2g/L	温度	70℃
KBH_4	5～3g/L		

表 9-5　以 DMAB 作为还原剂的化学镀金液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
$KAu(CN)_2$	4～5.5g/L	添加剂	少量
DMAB	4.2～6.6g/L	pH 值	13.1～13.4
KOH	5.1～8.5g/L	温度/℃	70～75
KCN	0.45～0.9g/L	镀速/(μm/h)	2

9.2.7　如何提高镀液稳定性？

添加剂都有提高沉积速率的作用，但它会引起溶液的分解，这是值得注意的。部分有机物也会造成镀液分解，如聚乙烯类物质。除了 Ni^{2+} 外，Fe、Co 也容易引起镀液分解，当含量大于 10^{-3}mol/L 时，会降低镀层沉积速率，同时引起镀液分解。

为了抑制镀液分解，可加入 EDTA 及三乙醇胺这类络合剂，与不纯物的金属离子形成强的络合物，抑制其与 BH_4^- 和 BH_3OH^- 的反应。

9.2.8　如何在镍层上进行化学镀金？

直接在镍层上化学镀金是不可行的，一般先在镍层上置换一层薄薄的金，然后进行化学镀。但由于微量的 Ni^{2+} 就会使镀液稳定性下降，另外，置换金层不可能完全将镍层覆盖上，因此无法保证镀液的稳定性。应用较多的是在 DMAB 液中加入第二种还原剂肼，可以实现直接在镍上化学镀金，如表 9-6 所示。镍电极上硼氢化钾及 DMAB 的阴阳极极化曲线如图 9-6、图 9-7 所示。

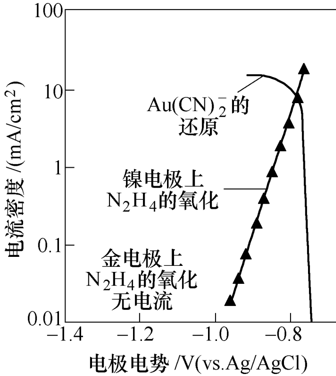


图 9-6　镍电极上肼的氧化与 $Au(CN)_2^-$ 的还原电流

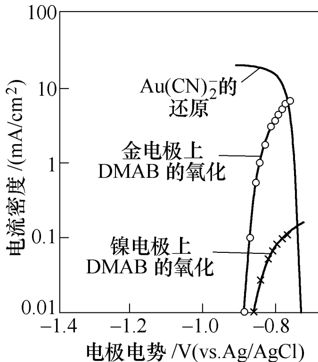


图 9-7　镍电极上 DMAB 的氧化与 $Au(CN)_2^-$ 的还原电流

表 9-6　以 DMAB 作为还原剂的化学镀金液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
$KAu(CN)_2$	15g/L	DMAB	3g/L
KCN	0.33g/L	N_2H_4	8g/L

（续）

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
KOH	46g/L	温度	80℃
K_2CO_3	63g/L	镀速(基体)	2.6μm/h
醋酸铅	15g/L	镀速(金)	2.6μm/h

9.3　非氰化物镀金液

9.3.1　如何选择还原剂和稳定剂?

四氯金酸盐镀液和还原力较弱的氨化物镀液一般不使用较强的还原剂，使用的是三甲氨基化合物、二异氨络合物，并使用硫醇、氰基对苯二酚等作为稳定剂。

用亚磷酸盐、甲醛、DMAB、肼、硼氢化物作为还原剂的亚硫酸金盐的水溶液是不稳定的，容易发生不均匀化反应，因此必须要添加适当的稳定剂，一般使用1，2-联氨基乙烷、溴化钾等作为稳定剂。

9.3.2　硫代硫酸盐化学镀金液配方及工艺条件是什么?

一价金的硫代硫酸盐与硫脲组合的镀液，是非氰化物镀液中较稳定的一种，溶液中基本无析氢现象，pH值接近于7。硫代硫酸盐化学镀金液配方及工艺条件如表9-7所示。

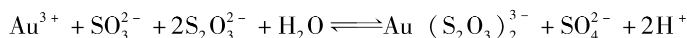
表9-7　硫代硫酸盐化学镀金液配方及工艺条件

镀液类型		A	B
组分浓度/(mol/L)	$KAuCl_4$	0.01	0.0125
	$Na_2S_2O_3$	0.08	0.1
	Na_2SO_3	0.4	0.1
	$Na_2B_4O_7$	0.1	
	NH_4Cl		0.05
	硫脲	0.1	
	L-苹果酸钠		0.25
工艺条件	pH值	9.0	6.0
	温度/℃	80	60
	镀速/(μm/h)	1.2~2.3	1.5~2.0

该镀液中由于存在过剩的硫代硫酸钠，它会与仅有的三价金盐$KAuCl_4$反应生成一价金的硫代硫酸络合离子$Au(S_2O_3)_2^{3-}$。另外，溶液中亚硫酸钠的存在，可以防止硫代硫酸离子的分解。该镀液除了含有硫脲外，尚有诱导体甲基硫脲和乙基硫脲等有效物质，可以采用硫脲与甲基硫代尿素比为3:1（质量比）的方法，获得良好的镀层。

9.3.3　SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$作为络合剂时化学镀金反应的机理是什么?

溶液中含有硫代硫酸盐和亚硫酸盐时会生成$Au(SO_3)_2^{3-}$，其反应为



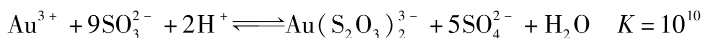
$$Au^{3+}+SO_3^{2-}+2S_2O_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-}+SO_4^{2-}+2H^+$$



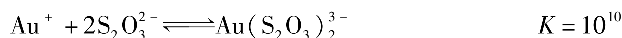
$$Au^{3+}+9SO_3^{2-}+2H^+ \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-}+5SO_4^{2-}+H_2O$$

图 9-8 所示为 SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 作为络合剂时，金的还原反应时的阴极极化曲线。从图中可以看出，当溶液中不含 $S_2O_3^{2-}$ 时，与从 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 作为络合剂的镀液中金析出反应的极化曲线是完全一致的。

在含有亚硫酸盐的硫代硫酸盐溶液中，金的析出反应是从硫代硫酸络合离子中开始的，可从络合离子的稳定常数的差别加以理解。



$$Au^{3+} + 9SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-} + 5SO_4^{2-} + H_2O \quad K = 10^{10}$$



$$Au^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-} \quad K = 10^{10}$$

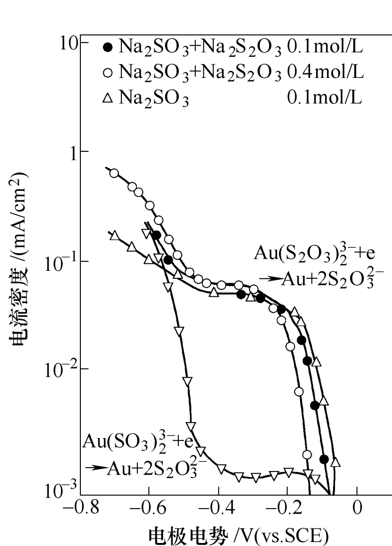


图 9-8　SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 作为络合剂时金的还原反应时的阴极极化曲线

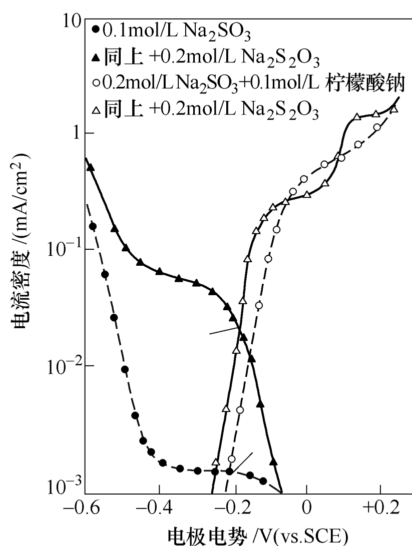
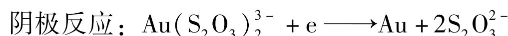


图 9-9　不同络合剂下金的混合电位与电流密度的关系

9.3.4　不同络合剂下金的混合电位与电流密度有什么关系？

不管是电镀金，还是化学镀金，都可以在亚硫酸盐溶液中得到金镀层。可是，当溶液中加入抗坏血酸作为还原剂时，Na_2SO_3 作为络合剂时的沉积速率仅为以 $Na_2S_2O_3$ 作为络合剂时的 1/10。不同络合剂下金的混合电位与电流密度的关系如图 9-9 所示。

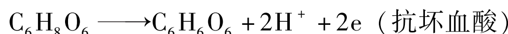
从图中可看出，使用 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 时的电流密度值比使用 $Au(SO_3)_2^{3-}$ 时的电流密度大。硫代硫酸盐液化学镀金的反应机理并未详细说明，还原剂的氧化过程如下所述：



阴极反应：$Au(S_2O_3)_2^{3-} + e \longrightarrow Au + 2S_2O_3^{2-}$



阳极反应：$CS(NH_2)_2 + 5H_2O \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2SO_4 + 8H^+ + 8e$（硫代尿素镀液）



$$C_6H_8O_6 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e \text{（抗坏血酸）}$$

9.3.5　如何配制次磷酸化学镀金液？

1）用 300mL 蒸馏水溶解所需氯化铵、柠檬酸钠、次磷酸钠、氯化镍，搅拌均匀，同时用 100mL 蒸馏水溶解氯化金，搅拌均匀。

2）在 1）步制得的 300mL 氯化铵等的混合液中边搅拌边加入 100mL 氯化金溶液。

3）将 2）步制得的溶液用蒸馏水稀释至 1000mL。

4）用氨水或柠檬酸调节上述溶液 pH 值至 5～6，最后将所得的镀液装入棕色试剂瓶中避光保存。

9.3.6　次磷酸化学镀金如何操作？

1）镀金前，应先将印制板或铜线用中性洗涤剂与蒸馏水清洗干净，然后将镀件放入 90℃的蒸馏水中预热 10min。对用于音响传输的铜线纯度应达到 99.99%（质量分数）。镀金前，可用棉线绑在铜线的一端，在铜线的另一端将铜线从护套中抽出，在镀完金后，再将铜线装入护套中。

2）将镀金液倒入烧杯中，并将其放入 90℃的恒温水浴中加热，待镀金液温度到 90℃时即可将铜线或印刷板放入其中进行镀制。5～10h 后镀金即告完成。镀制时每隔 0.5 h 对镀液进行一次搅拌，以使镀层均匀。

3）镀后取出镀件，用蒸馏水漂洗多次，烘干即可。镀液可倒回瓶中保存。上述操作应在有良好通风场所进行，防止中毒。

9.3.7　使用其他还原剂的氰化镀金液的工艺条件如何？

使用其他还原剂的氰化物镀金液的工艺条件如表 9-8 所示。

表 9-8　使用其他还原剂的氰化镀金液的工艺条件

还原剂	pH 值	温度/℃
磷酸盐	7～7.5	93
	7.5～13.5	96
	3～4	70～80
肼	7～7.5	92～95
	5.8～5.9	95
	11.7	95
羟胺	2.3～2.8	70～85
氰基硼氢酸盐	3.5	90
肼的衍生物	>13	60
硫脲	6.5～7.0	83～90
	4.2	80～85
抗坏血酸	8	63
三氯化钛	5	75

第 10 章　化学镀铂族金属

10.1　铂族金属的特点

10.1.1　铂族金属包括哪些？

铂族金属包括铂（Pt）、铱（Ir）、锇（Os）、钯（Pa）、铑（Rh）、钌（Ru）六种金属。其中铂、铱、锇密度都超过 $21g/cm^3$，为重铂族。钯、铑、钌为轻铂族。铂族金属与金和银统称为贵金属。

铂族金属具有许多特殊的性能，是其他金属无法比拟的，如高熔点、低电阻率和高耐蚀性。铂族金属在电子工业，异质、均质催化，医疗、首饰业等方面都有着广泛的应用。

10.1.2　铂族金属的实践应用性表现在哪些方面？

在电子产品上，电镀金层是应用十分广泛的镀层，这是由于金层有着高耐蚀性、高电导性、低接触电阻以及优异的焊接性。但是为了降低成本，特别是对于复杂形状的部件来说，由于电镀金层的厚度不够均匀，往往不能满足要求，因此化学镀金及其替代层越来越引起人们的重视。

从耐蚀性、接触电阻方面考虑，铂族金属可作为金的替代品。尤其在电子组件的表面处理方面，最近十几年来开镀钌的时候，镀层应力大，脆性也大，另外在阴极表面还会生成刺激性很强的四氧化钌，作业条件十分不好。考虑用铂族金属镀层取代化学镀金层，这主要是因为化学镀金价格较贵。再考虑到金的耐蚀性、接触电阻及钎焊性等特性，认为只有铂族金属才能替代金层。特别是钯层的耐蚀性优异，接触电阻低，是作为继电器触点最为优异的镀层。因此开展化学镀钯的工作是很有现实意义的。与铁同族的钌与锇都是灰白色的，既硬又脆的金属，常将钌与锇作为合金元素添加在铂与钯镀液中，用以提高其硬度。与钴同族的铑与铱，是银白色的高熔点金属，常常被用在对硬度与耐磨性有很高要求的场合。与镍同族的钯与铂是银白色的富有延展性的金属，在电镀钌的时候，镀层应力大，脆性也大。另外，在阴极表面还会生成刺激性很强的四氧化钌，作业条件十分不好。

10.2　以次磷酸盐做还原剂的化学镀钯

10.2.1　如何用电位-pH 图判断化学镀钯过程能否进行？

以次磷酸盐、亚磷酸盐、磷酸盐做还原剂，以乙二胺（en）做络合剂的化学镀钯液，具有一定的稳定性，并可自催化地析出钯。

化学镀新工艺配方的开发研究，首先考虑的是化学镀金属析出的热力学可能性。即从乙二胺做络合剂、次磷酸盐做还原剂进行化学镀钯时，要考虑溶液中化学成分的平衡问题，也就是要考虑 Pd^{2+} 与 en、Cl^-、OH^- 生成络合体常数，及 H_2en^{2+}、H_3PO_2、H_3PO_3、H_3PO_4 的分解常数和 Pd^{2+}/Pd、$H_2PO_2^-/HPO_3^{2-}$、HPO_3^{2-}/HPO_4^{2-} 的电化学平衡问题。

Pd^{2+}-en-Cl^- 系和 $H_2PO_2^-$-HPO_3^{2-}-HPO_4^{2-} 系的电位-pH 图如图 10-1 所示。在图 10-1 中显示了 Pd^{2+}、Cl^-、en 各成分的浓度。该图表明，在乙二胺水溶液中，在 pH 值为 5～12 的区域内，Pd^{2+} 是以 $[Pden_2]^{2+}$ 的络合体形式存在的。从热力学角度来分析得到，以次磷酸盐做还原剂进行化学镀钯是完全可能的，并且用亚磷酸盐做还原剂也是有可能的。

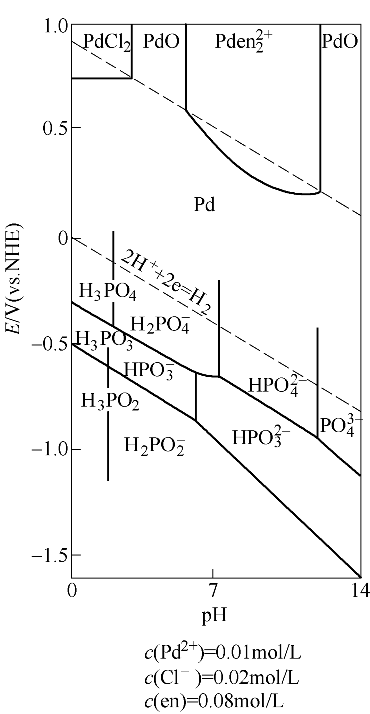


图 10-1　Pd^{2+}-en-Cl^- 体系与 $H_2PO_2^-$-HPO_3^{2-}-HPO_4^{2-} 体系的电位-pH 图

10.2.2　化学镀钯的镀液配方及工艺条件是什么？

以次磷酸盐做还原剂化学镀钯镀液配方及工艺条件如表 10-1 所示。

表 10-1　以次磷酸盐做还原剂化学镀钯镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4	5	6
组分浓度/(g/L)	氯化钯($PdCl_2$)	1.8	10.0	2	4	8.9～9.8	1.8
	乙二胺($C_2H_8N_2$)	4.8	25.6				
	次磷酸钠($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)	6.4	4.1	10	10.6～21.2	5.3	6.36
	硫代二甘醇酸	30mg/L					
	乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)		19				
	盐酸(HCl 38%)			4mL/L			
	氨水($NH_3 \cdot H_2O$ 25%)			160mL/L	10～20	8	28% 200mL/L
	氯化铵(NH_4Cl)			27			
	硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)				0.037～0.045		
	焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)					49.1～53.5	
	氟化铵(NH_4F)					11.1～14.8	
	硫代乙二醇酸						0.02
	pH 值	6～8	4.1	9.8	8～10	10.4	8.9～9
工艺条件	温度/℃	50	71	50～60	40～50	45～50	40
	沉积速率/(μm/h)			2.5	2～3		1.1

10.2.3　影响沉积速率和磷含量的因素有哪些？

还原剂是次磷酸钠，Pd^{2+}的络合剂是乙二胺，硫代二甘醇酸是稳定剂，它能保证镀液长时间稳定。该配方可通过自催化作用析出 Pd-P 合金。

影响沉积速率的主要因素是 Pd^{2+}的浓度和温度，Pd^{2+}浓度增加，沉积速率按一定比例加快，温度升高，沉积速率加快。影响镀层磷含量的主要因素是次磷酸钠浓度和 pH 值，次磷酸钠浓度增加，镀层磷含量按 0.2 倍的比例增大，pH 值越高镀层磷含量越低，如图 10-2 所示。

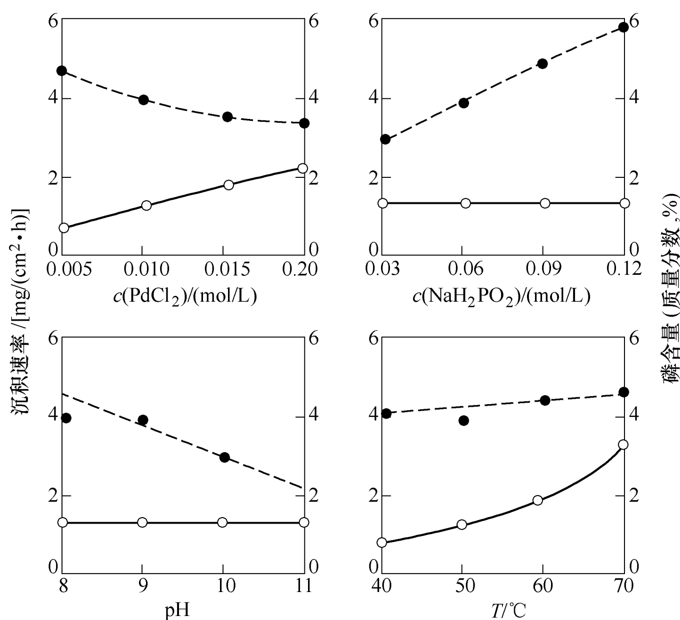


图 10-2　化学镀钯沉积速率

10.2.4　磷含量和热处理对镀层晶体结构和硬度有什么影响？

经 X 衍射法对化学镀钯层进行结构分析发现，随着磷共析量增加，则衍射线有扩宽的倾向。当经 250℃以上的热处理，则镀层 Pd 相结晶化，同时含少量的磷，呈现出 Pd_8P 结晶；当析出磷的质量分数在 3.7% 以上时，呈现出 Pd_6P 结晶，如图 10-3 所示。未经热处理的化学镀钯层硬度约为 HV500；热处理后在 200℃附近开始硬化，Pd 和 Pd_xP 的结晶结束，当镀层中磷的质量分数为 5% 时，经 300℃热处理后最高硬度可达 HV750。Pd_xP 相向 Pd 相析出硬化，导致化学镀钯层在热处理时伴随着硬化。

10.2.5　影响化学镀钯层钎焊性的因素是什么？

对于采用次磷酸为还原剂、乙二胺为络合剂得到的化学镀钯层来说，零交扰时间（零交扰时间是指从试样开始浸入熔融焊料中，到润湿力为零时所需的时间）在 3s 以下。钎焊润湿力为 -0.6g，是负值，说明它具有优异的钎焊性。另外，经 1000h 室内暴露后，其钎焊性并没有恶化。

在温度为 60℃、相对湿度为 90% 条件下进行钎焊试验，其湿度试验时间与钎焊性

的关系如图 10-4 所示。经过 192h 的湿热试验后，零交扰时间为 3s，钎焊润湿力为 －0.5g，没有未被钎焊的部位。随着镍含量的增加，化学镀层的钎焊性会随之降低。由于化学镀钯层具有优异的钎焊性，它也适用于印制电路配线板的制造。

10.2.6　湿热试验与接触电阻有什么关系?

化学镀钯层的湿热试验与接触电阻的关系如图 10-5 所示。由图可以看出，经过 192h 湿热试验后，其接触电阻几乎没有变化，保持在 1.0mΩ 以下。经 96h 的亚硫酸盐试验（$10\times10^{-6}SO_2$，40℃，相对湿度为 85%）后，其接触电阻也没有发生变化。随着镍含量的增加，接触电阻几乎没有变化，所以可以替代高价的镀铑层。

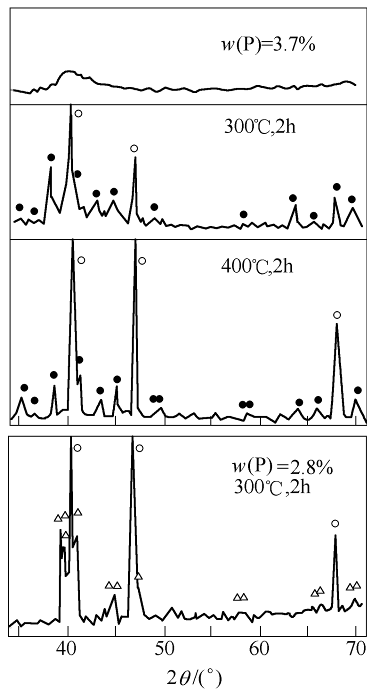


图 10-3　化学镀钯层的 X 衍射图

○—Pd　●—Pd_6P　△—Pd_8P

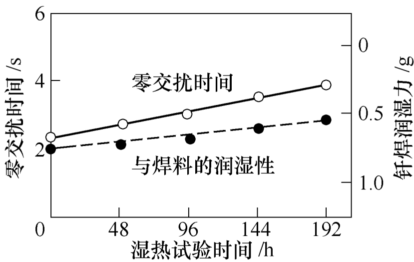


图 10-4　湿度试验时间与钎焊性关系

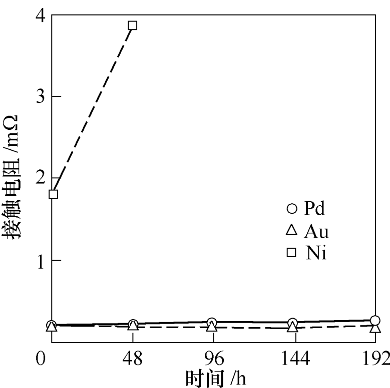


图 10-5　化学镀钯层的湿热试验与接触电阻的关系

10.2.7　化学镀钯对耐蚀性和硬度有何影响?

在化学镀镍上化学镀钯及在磷青铜上化学镀钯的 CASS（金属覆盖层-铜加速醋酸盐雾试验）结果如表 10-2、表 10-3 所示。

表 10-2　在化学镍层上化学镀钯层的 CASS 结果

试验时间/h	化学镀层厚度/μm				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
8	B	A	A	A	A
12	B	A	A	A	A
24	B	A	A	A	A

注：基体为磷青铜，底层化学镀镍磷 2μm。A—没有变化；B—针孔生锈。

表 10-3　直接在磷青铜表面化学镀钯层的 CASS 试验结果

试验时间/h	化学镀钯层厚度/μm				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
8	B	A	A	A	A
12	B	A	A	A	A
24	C	C	C	B	B

注：基体为磷青铜，底层化学镀镍磷 2μm。A—没有变化；B—针孔生锈；C—表面部分生锈。

对比表 10-2、表 10-3 可以看出，在磷青铜上化学镀上 2μm 镍层，底层会大大提高耐蚀性。因此，在电子组件要求具有高耐蚀性、耐磨性及高负荷的触电处，可以设计化学镀镍（2μm）/化学镀钯（0.3μm）。化学镀 Pd-Ni-P 合金层的硬度如图 10-6 所示，从图中可观察到，随着镍含量的增加，镀层硬度会随之直线增高。化学镀后的硬度为 400～800HV，经过 350℃ 的热处理后硬度可达 900～1400 HV。

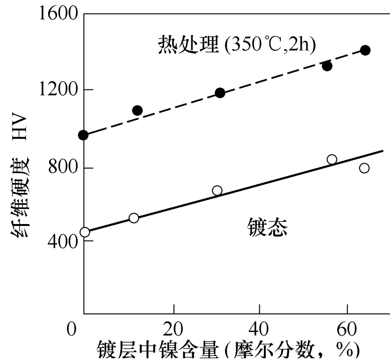


图 10-6　化学镀 Pd-Ni-P 合金层的硬度

10.3　以亚磷酸盐做还原剂的化学镀钯

10.3.1　化学镀钯镀液配方及工艺条件是什么？

以亚磷酸钠做还原剂的化学镀钯镀液配方及工艺条件如表 10-4 所示。

表 10-4　以亚磷酸钠做还原剂的化学镀钯镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
氯化钯（$PdCl_2$）	1.8g/L	硫代二甘酸钠	30mg/L
乙二胺（$C_2H_8N_2$）	4.8g/L	pH 值	6～8
亚磷酸钠（Na_3PO_3）	3.3g/L	温度	50℃

10.3.2　影响化学镀层析出速率的因素有哪些？

化学镀钯的析出速率和析出物中磷含量与亚磷酸钠的浓度的关系如图 10-7 所示。由图可以看出，析出速率随着亚磷酸钠浓度的增加而下降。当亚磷酸钠浓度达到 82g/L 时，镀层沉积速率达到一个恒定值。镀层的磷含量则随着亚磷酸钠浓度增大而增大，当亚磷酸钠浓度超过 82g/L 时，镀层磷含量几乎保持一恒定值。

化学镀钯的析出速率和析出物中磷含量的关系如图 10-8 所示。从图中可以看出，随着析出物中磷含量的增加，析出速率直线下降，也就是说亚磷酸钠浓度的增加会导致析出速率的下降，这是因为析出物中磷含量的增加会引起析出物表面层催化能力的下降，从而导致析出速率下降。

析出速率的增大与氯化钯浓度呈比例关系，氯化钯浓度在 1.77g/L 以上，其析出速率保持在 1.0mg/(cm^2 · h) 这一定值。在 pH 值为 5～8 时，析出速率保持一定值；当

pH 值在 9 以上时，析出速率急剧下降。另外，提高槽液温度也会使析出速率增大。

以亚磷酸钠为还原剂，乙二胺为络合剂的化学镀钯液，比较稳定，可以长期保存。

10.3.3　磷含量和热处理对镀层晶体结构有什么影响?

用 X 衍射分析进行了 300℃，1h 热处理后的化学镀钯层，结果如图 10-9 所示。由图可以观察到，镀层析出时的状态，即磷的质量分数为 0.8% 时，钯的各指数面的 X 衍射情况。当磷的质量分数增加到 3.7% 时，衍射线扩宽了，特别在（111）晶面上会优先取向，使衍射扩宽。

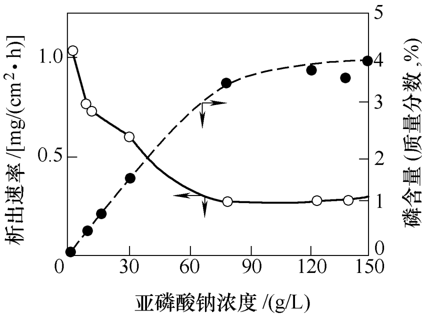


图 10-7　化学镀钯的析出速率和析出物中磷含量与亚磷酸钠浓度的关系

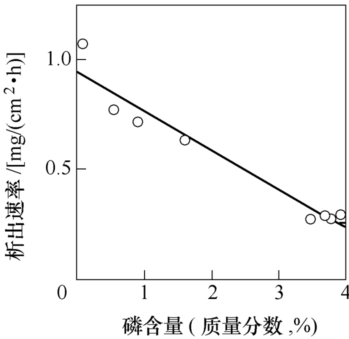


图 10-8　化学镀钯的析出速率和析出物中磷含量的关系

另外，从图中还可以观察到，热处理对结晶结构几乎没有影响。

10.3.4　热处理和磷含量对镀层硬度有什么影响?

亚磷酸钠浓度对镀层硬度的影响如图 10-10 所示。

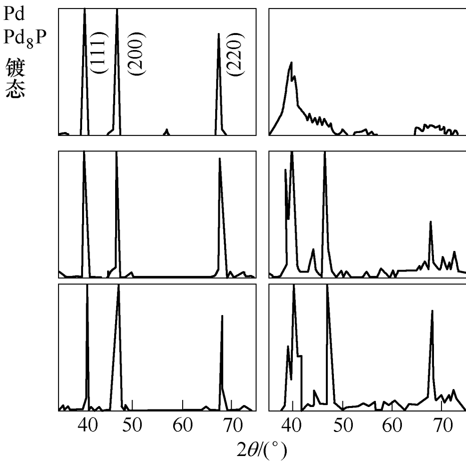


图 10-9　化学镀钯层的 X 衍射图

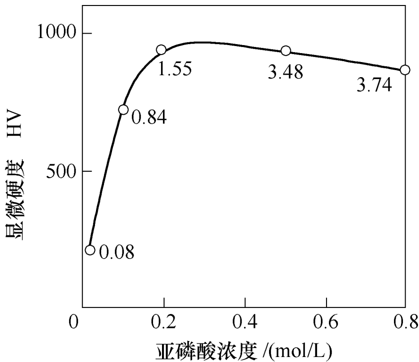


图 10-10　亚磷酸钠浓度对镀层硬度的影响

注：图中的数值为磷的质量分数。

由图 10-10 可以看出，在磷的质量分数为 0.08% 时，硬度为 200HV，磷含量增加，则镀层硬度急剧增加；磷的质量分数为 1.5% 时，镀层硬度达到 900 ~ 1000HV。因此，

欲获得柔软的低硬度化学镀钯层，则必须使用低浓度的亚磷酸钠配方。图 10-11 所示为热处理对镀层硬度的影响，其中热处理时间为 1h。热处理仅对磷含量较高的镀层有影响，对磷的质量分数为 0.08% 的镀层几乎没有影响。

10.3.5　镀层钎焊性有什么特点？

化学镀层的零交扰时间为 3s，钎焊性为负值，这说明具有较好的钎焊性。经 1000h 的室温暴露后，其钎焊性并未恶化。但是与用次磷酸钠做还原剂所得镀层相比较，其焊接性能有所下降，特别是在湿热试验后，这一现象更为明显。

10.3.6　化学镀钯层的接触电阻有什么特点？

化学镀钯层的湿热试验与接触电阻的关系如图 10-12 所示。试验表明，化学镀钯层比镀镍层接触电阻低得多，比镀金层的接触电阻高一点。经 192h 湿热试验（60℃，相对湿度 90%）后，其接触电阻几乎没有变化，仅下降了 0.5 mΩ。

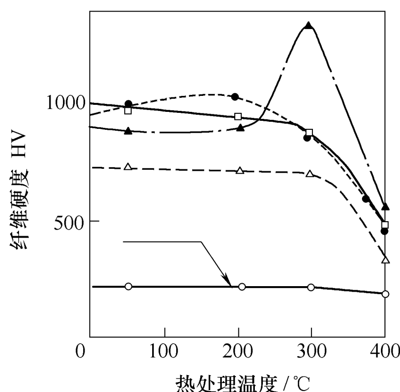


图 10-11　热处理对镀层硬度的影响

○—磷的质量分数为 0.08%
△—磷的质量分数为 0.84%
□—磷的质量分数为 1.55%
●—磷的质量分数为 3.48%
▲—磷的质量分数为 3.74%

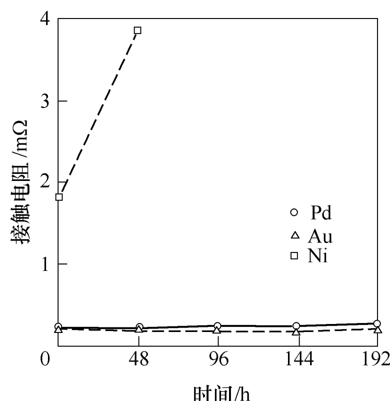


图 10-12　化学镀钯层的湿热试验与接触电阻关系

10.4　以肼做还原剂的化学镀钯

10.4.1　什么是肼？以肼做还原剂有哪些特性？

肼（N_2H_4）是一种无色、在空气中强烈发烟的液体，能凝成结晶，其熔点为 -40℃，是一种强还原剂。在室温下比较稳定，能与水和醇类以任何比例混合。由于肼的蒸气对眼睛、呼吸系统有刺激作用，所以操作时要注意安全。

以肼做还原剂与以次磷酸钠做还原剂相比较，化学镀钯析出速率要快些，但其镀液稳定性稍差，因为 Pd 的催化活性会使肼分解，所以以肼做化学镀钯还原剂时，应该现用现配。

10.4.2　化学镀钯液镀液配方和工艺条件是什么？

以肼做还原剂的化学镀钯镀液配方和工艺条件如表 10-5 所示。

表 10-5　以肼做还原剂的化学镀钯镀液配方和工艺条件

配方号		1	2(滚镀)	3	4	5
组分浓度/(g/L)	氯化钯($PdCl_2$)	4		5		3.6
	氨水($NH_3 \cdot H_2O$)(27%)	350	280	100	350	560
	EDTA 二钠($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$)	34	8	20	34	76
	肼(N_2H_4)	0.3	32	0.3	0.3	32
	氯化四氨合钯 $Pd(NH_3)_4Cl_2$		7.5		5.4	
	碳酸钠(Na_2CO_3)				30	
	硫脲(H_2NCSNH_2)				0.006	
工艺条件	温度/℃	80	35	80	80	50
	析出速率/(μm/h)	25	1	15	2.5	1.8

10.4.3　如何配制化学镀钯镀液?

1）按配方含量将药品分别用蒸馏水溶解。

2）将需要量的氢氧化铵加入到含钯的溶液中。

3）将含肼溶液加入到 2）溶液中。

4）将含 EDTA 二钠的溶液加入到 3）溶液中。

5）用蒸馏水稀释至规定体积。

10.5　使用其他还原剂的化学镀钯

10.5.1　三甲胺有什么特性? 化学镀钯镀液的配方和工艺条件是什么?

三甲胺（TMAB）有一定的稳定性，加水溶解较慢，所以需要在中性或微酸性溶液中使用，其化学镀钯镀液的配方及工艺条件如表 10-6 所示。

表 10-6　以三甲胺做还原剂的化学镀钯镀液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
氯化钯($PdCl_2$)	1.8g/L	三甲胺[$(CH_3)_3NH$]	3.6g/L
乙二胺($C_2H_8N_2$)	4.8g/L	pH 值	7
硫代二甘醇酸	50mg/L	温度	50℃

这种镀液析出速率较慢，据测试仅有 1μm/h。镀后镀层硬度为 800HV，经 200℃热处理后镀层硬度急剧下降。所获镀层也具有较好的钎焊性和较低的接触电阻，所以同样可以代替镀金层，可应用于电子组件的生产。

10.5.2　以甲醛做还原剂的化学镀钯镀液的配方和工艺条件是什么?

以甲醛做还原剂的化学镀钯镀液的配方及工艺条件如表 10-7 所示。

表 10-7　以甲醛做还原剂的化学镀钯镀液的配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
氯化钯($PdCl_2$)	1.78g/L	糖精($C_7H_5O_3NS$)	0.4g/L
甲酸(HCOOH)	18g/L	温度	50℃
硝酸(HNO_3)	63g/L	pH 值	1~1.5
甲醛(HCHO)	660g/L	析出速率	9μm/h

10.6　化学镀钯层的新用途

10.6.1　钯作为催化剂有什么特点?

汽车尾气净化器中的催化剂多为铂族金属。以前这些催化剂的担体多是 γ-Al_2O_3，随着最近对汽车尾气排放制度的进一步严格化，出现了以钯为催化剂的净化器，以耐热不锈钢为催化剂的担体。另外，在石油化工行业中的加氢反应过程中，采用了钯作为催化剂，因为其具有优良选择性催化性能，不论基体是否导电，也不论被镀材料是否含有微小的孔洞，化学镀法均可以在基体表面上获得厚度均匀的镀层，是最适合制造钯催化剂的方法之一。

10.6.2　耐热防氧化钯层的作用是什么?

电子封装技术的发展，使得印制电路板双面的电子元件实现了高密度化。这类印制电路板的制造过程需要对封装胶黏剂进行多次热固化处理，这会导致铜线路的氧化，引起元件间的接触不良。为此，在印制电路板的配线上，化学镀上0.1μm的钯层，可以保证这种反复的热变处理过程中，不会发生因氧化而导致的接触性能下降。

10.6.3　化学镀钯在燃料电池中有什么应用?

化学镀法在质子交换膜Nafion117膜表面获得薄钯层。SEM测试发现，采用化学镀的方法获得的钯膜未发现有皲裂现象，钯以微晶态存在。甲醇渗透测试证明，化学镀钯层可以使Nafion117膜的甲醇渗透率降低一个数量级，这表明采用化学镀获得薄钯镀层的方法，可直接降低甲醇燃料电池质子交换膜的甲醇渗透，具有很好的应用和发展前景。

10.6.4　什么是钯糊?如何使用?

将钯粉、氧化钯粉末、有机树脂与溶剂混合在一起混炼，便能够制出钯糊。将其涂覆在外导电性基板上，经烧结后，便能制成电子线路。当贵金属粉末能够实现超细化、均匀化后，就很容易实现印制板上的高密度布线了。目前此应用还存在经济性的问题。

尽管目前由氧化物糊烧结制成的导体有着较大的电阻，但是由于金属氧化物的粉末可以制备得十分细小而且均匀，因此在这些氧化物的表面化学镀钯后，可以制成各种电阻器、IC元件、电容器等的回路，还可以做成内部的电极材料。

10.6.5　化学镀钯层与橡胶层如何实现加硫粘接?

最近，在办公室辅助设备与精密防振领域，常常需要金属板与橡胶构成的复合材料。从降低成本的角度出发，常采用镀镍或镀锌的钢板，或者采用不锈钢板与铝板。采用直接加硫粘接的方法很难很好地将其与橡胶材料粘在一起。几乎都是首先在金属材料表面涂覆催化底涂剂、胶黏剂，然后在其上进行橡胶固化的加硫反应。这种方法不适于微小的、复杂的部件。能与橡胶直接进行加硫粘接的金属，最好采用黄铜，但是由于黄铜表面的化学性质很不稳定，这种粘接法常常发生结合力不良的现象。

人们在考察钯镀层表面与橡胶直接加硫粘接的情况时，发现二者之间有着很好的结合力，即使是橡胶层受力断开，也未见结合面分离。在95℃的热水中浸泡3d后也未见

结合力的下降。化学镀钯层不论在哪种材料的表面都能得到均匀厚度的镀层，而且具有优异的耐蚀性，还能够与橡胶之间采用直接硫化法粘接在一起。

10.7　化学镀铂

10.7.1　化学镀铂镀液的配方及工艺条件是什么?

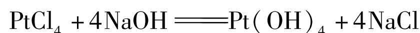
化学镀铂镀液的配方及工艺条件如表 10-8 所示。

表 10-8　化学镀铂镀液的配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	氢氧化铂[$Pt(OH)_4$]	10		
	氢氧化铂二钠[$Na_2Pt(OH)_6$]		10	
	二硝基二氨合铂[$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$]			2
	肼(N_2H_4)	0.1~1	1	
	水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)			2mL
	乙二胺($C_2H_8N_2$)	0.5~4.5	10	
	氢氧化钠(NaOH)		5	
	氨水($NH_3 \cdot H_2O$)			20mL
工艺条件	pH 值	10	10	11
	温度/℃	25~35	35	60

10.7.2　如何配制化学镀铂液?

1）配制氢氧化铂。在铂氯酸中加入过量的氢氧化钠溶液，即可得到氢氧化铂，反应式为



$$PtCl_4 + 4NaOH = Pt(OH)_4 + 4NaCl$$

2）将 10g 氢氧化铂、0.1~1g 肼，分别用蒸馏水溶解，并将二者混合，搅拌均匀。

3）用蒸馏水稀释至 1L，并用氢氧化钠将 pH 值调至 10。

4）最后加入 0.5~4g 乙二胺。

10.7.3　如何提高化学镀铂液稳定性?

1）在溶液中加入适量的稳定剂，对提高镀液的稳定性有较大作用。常用的稳定剂有 EDTA、喹啉、氨基甲酸盐等。

2）严格控制镀液的 pH 值。如果 pH 值大于 10，则容易产生沉淀，导致镀液不稳定；如果 pH 值小于 10，则沉积速率降低，因此，pH 值只能控制在 10。

3）为了得到较高的沉积速率，又能使镀液稳定，加入还原剂时应少量、分批加入。

10.8　化学镀铑

10.8.1　化学镀铑镀液的配方及工艺条件是什么?

化学镀铑镀液的配方及工艺条件如表 10-9 所示。

10.8.2　如何配制化学镀铑液?

1）用少量的蒸馏水分别溶解计量的铑盐、水合肼、氢氧化钾。

表 10-9　化学镀铑镀液的配方及工艺条件

配　方　号		1	2
组分浓度/(g/L)	铑盐(Na_3RhCl_6)	0.5～1	1.9～7.7
	水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)	0.5～2	
	肼(N_2H_4)		1～6
	氢氧化钾(KOH)	0.5～2	
	氨水($NH_3 \cdot H_2O$)(25%)	1～4	18～70
温度/℃		50～90	

2）将氨水加入到含铑的溶液中。

3）将水合肼液加入到 2 液中。

4）将氢氧化钾加入到 3 液中。

5）用蒸馏水稀释至规定的体积。

10.9　化学镀钌

10.9.1　化学镀钌镀液的配方是什么？

钌是铂族金属中最便宜的金属，其价格仅为金的 1/6，有很高的耐蚀性、耐热性。但其质地较脆，易成粉末。一旦成为粉末，其耐蚀性能大大降低，并生成二氧化钌，这一特性限制了它的应用。

化学镀钌镀液的配方如表 10-10 所示。

表 10-10　化学镀钌镀液的配方　　（单位：g/L）

配　方　号	1	2	3	4
氯化钌($RuCl_2 \cdot 3H_2O$)	5.2	5.2		
$K_2[Ru(NO_2)Cl_5]$			7.6	
$Ru[(NO_2)(NH_3)_5]Cl_3$				6.4
亚硝酸钠($NaNO_2$)	5	5		
盐酸羟胺		2	2	3
氨水(NH_4OH)	40	40	40	
0.1mol/L NaOH + 0.1mol/L Na_2CO_3				60

10.9.2　如何配制化学镀钌液？

10.9.1 中的配方 1：将 $RuCl_2 \cdot 3H_2O$ 加几滴 HCl 后，溶于水中，加 $NaNO_2$ 煮沸，再加 NaOH 煮沸，冷却后稀释至 1L。

10.9.1 中的配方 2：同配方 1。盐酸羟胺与 NH_4OH 同时加入。

10.9.1 中的配方 3：将 Ru 盐与 NH_4OH 混合后煮沸，加盐酸羟胺，稀释至 1L。

10.9.1 中的配方 4：用缓冲剂加热溶解 Ru 盐，然后加盐酸羟胺，稀释至 1L。

第 11 章　化学镀合金

11.1　化学镀 Ni-Fe-P 和 Ni-Fe-P-B 合金

11.1.1　化学镀 Ni-Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

化学镀 Ni-Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-1 所示。

表 11-1　化学镀 Ni-Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4	5	6
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2\cdot 6H_2O$		133		50		
	$NiSO_4\cdot 7H_2O$	30		35		14	20
	$FeSO_4\cdot 7H_2O$					14	15
	$(NH_4)Fe(SO_4)_2$	15	5.7	50			
	$FeCl_2\cdot 4H_2O$				27		
	酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6$)	6	23~81	75	75		60
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7\cdot H_2O$)					44~73	
	H_3BO_3					31	5
	$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	30	9.96	25	25	21	18~48
	$NH_3\cdot H_2O$		126	58	58	NaOH	
	主络合剂	45					
	添加剂	4(硫脲衍生物)					2($C_{12}H_{22}O_{11}$)
工艺条件	pH 值	11	8.5~11	9.2	9.2~11	10	12
	温度/℃	90	75	20~30	75	90	75
	镀速/(μm/h)	>20	6		9		
	Fe 的质量分数(%)	14.8	25		20		
	P 的质量分数(%)	5.19	0.5~1		0.3~0.5		

镀液中主络合剂为羟基羧酸盐，辅助络合剂是酒石酸钾钠，加速剂是一种短链多元脂肪酸，稳定剂是硫脲衍生物。采用的高温高碱型化学镀体系属于不稳定型，故采用痕量的稳定剂硫脲来控制镀液的稳定性。据报道，硫脲本身除有好的稳定效果外，还可以增加镀层光泽，有微小的提高镀速的作用。

11.1.2　主盐摩尔比 *n* 及还原剂浓度对沉积速率有什么影响?

保持还原剂、络合剂等其他参数不变的前提下测量主盐浓度对沉积速率的影响，主盐摩尔比 $n(Ni^{2+})/n(Ni^{2+}+Fe^{2+})$ 对沉积速率的影响如图 11-1 所示，结果表明：当摩尔比在 0.8 以下时，随着镍盐比例的增大沉积速率明显增加，由于亚铁离子的还原电位比镍低，与还原剂的电位差值小于镍离子与还原剂的电位差值，所以镍优先沉积，在整个反应过程中铁是以“共沉积”的方式参与化学反应，所以铁相对于镍对沉积速率

起到抑制作用。但当镍盐浓度过高时，沉积速率反而下降，这说明仅仅通过提高镍盐的浓度来增加镀速是不行的，相对于主盐浓度提高，还原剂的浓度必须相应提高。当摩尔比达不到 0.8 时，镀液在 2000s 内没有出现分解现象，即镀液分解时间均大于 2000s，此时镀液具有较好的稳定性。而摩尔比达到 0.8 时，镀液会在 2000s 内分解。当镍盐与还原剂的比例过大时，镍盐的络合并不完全，且会在反应后期导致浓度高的 Ni^{2+} 与生成的 HPO_3^- 生成 $NiHPO_3$ 沉淀。考虑到沉积速率和镀液的稳定性，一般选取主盐摩尔比为 0.7。

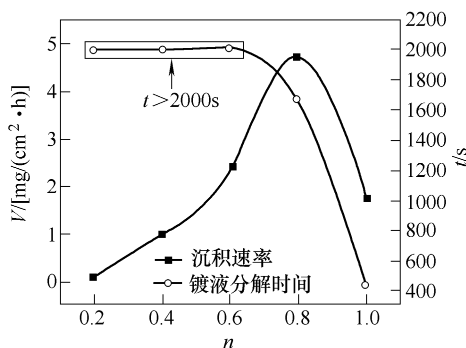


图 11-1　不同主盐摩尔比 n 下的沉积速率和镀液分解时间曲线

11.1.3　还原剂浓度对沉积速率有什么影响？

还原剂浓度对沉积速率的影响如图 11-2 所示。随着次磷酸钠浓度的增加，沉积速率先是增大，至浓度为 30g/L 时得到最大值，而后逐渐减小。因此，次磷酸钠最佳用量为 30g/L。

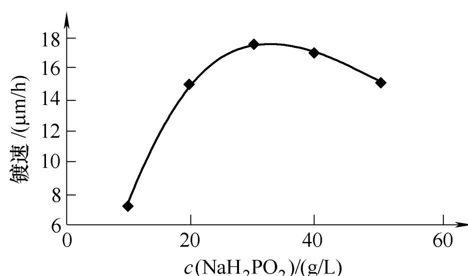


图 11-2　还原剂浓度对沉积速率的影响

11.1.4　pH 值及主盐摩尔比 *n* 对镀层成分有什么影响？

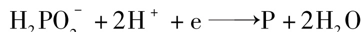
以次磷酸根做还原剂的反应式为



$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$$



$$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$$



$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e \longrightarrow P + 2H_2O$$

通过反应式可大致推断随着 pH 值的增大，磷含量将有所下降，而金属含量上升。不同 pH 值下的成分变化如图 11-3a 所示。从图 11-3a 可以看出，随着 pH 值的增大，镍含量逐渐降低，而铁含量逐渐升高，磷含量略微下降。因为在碱性介质中，次磷酸盐电位负移，其还原能力将增大，那么随着 pH 值的增大，次磷酸盐将会更加容易将还原电位负移的铁还原出来。所以相应的镍含量下降，而铁含量上升。随着碱性的增大，会在镀层表面聚集一层氢氧化亚铁薄膜，而这层薄膜的存在有利于铁的沉积。

采用不同浓度的主盐配比对镀层的成分会有影响，在保证主盐总量不变的前提下，通过改变镍盐与铁盐之间的摩尔比，分别测量不同摩尔比下得到镀层的成分变化，结果如图 11-3b 所示。通过图 11-3b 可知，随着镍盐浓度的增加，镀层镍含量不断增加，而铁含量不断降低，磷含量变化不大。化学镀 Ni-Fe-P 是以沉积镍为主的化学镀体系，当体系中镍盐含量较少时，反应甚至不发生，而铁是以一种“共沉积”的方式进行沉积。随着镍盐含量的增大，也会相应地增加镀液的不稳定性，尤其是化学镀反应后期亚磷酸

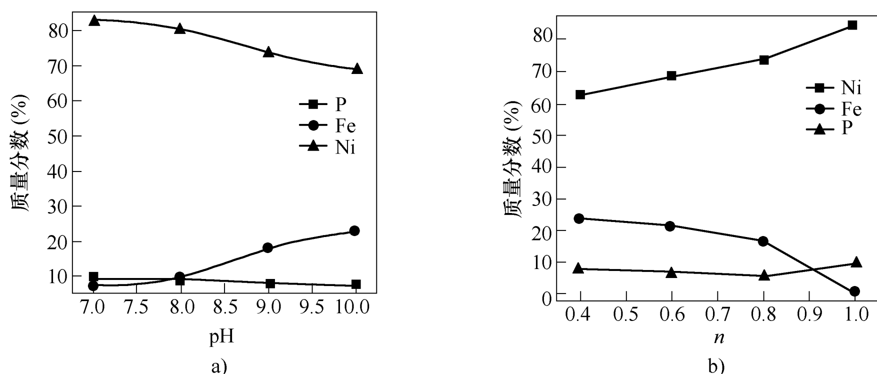


图 11-3　镀层中各元素质量分数与各参数关系曲线

a）不同 pH 值下的成分变化　b）不同摩尔比下的成分变化

离子的富集可能会导致镀液中有沉淀生成，有必要提高络合剂的量。

11.1.5　Ni-Fe-P 合金镀层的结构与组成是什么？

Ni-Fe-P 合金镀层的 XRD 分析如图 11-4 所示，从该图可以看到，在 45°左右出现了镍的“馒头峰”，说明该镀层为镍铁磷的非晶态镀层，且 pH 值的变化对镀层结构的影响不大，馒头峰的大小随着镀层的厚度变化而变化。同样情况下，不同主盐摩尔比下的镀层结构图与不同 pH 值下的情况类似，同样为非晶态结构的“馒头峰”，且摩尔比的变化对结构没有影响。这说明在化学镀体系中得到的 Ni-Fe-P 三元合金是典型的非晶态合金。

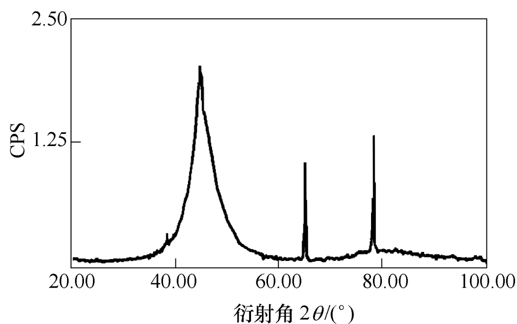


图 11-4　Ni-Fe-P 合金镀层的 XRD 分析

Ni-Fe-P 合金镀层能谱分析如图 11-5 所示，合金镀层组成为（质量分数）：Ni 80.02%，Fe14.80%，P 5.19%。

11.1.6　成分对饱和磁化强度有什么影响？

Ni-Fe-P 和 Ni-Fe-P-B 合金的成分由镀液中的次磷酸钠的浓度决定。饱和磁化强度 M_s 随铁含量的变化关系如图 11-6 所示，对于非晶态结构的 Ni-Fe-P 膜层，当铁含量（摩尔分数）从 28.2% 增加至 38.3% 时，M_s 由 45.9emu/g 迅速增大至 89.3emu/g；Ni-Fe-P-B 合金也具有相同的变化趋势。

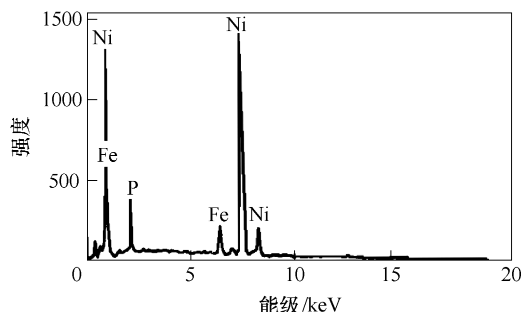


图 11-5　Ni-Fe-P 合金镀层的能谱分析

11.1.7 次磷酸钠浓度对合金膜矫顽力 H_c 有什么影响?

次磷酸钠浓度对合金膜矫顽力 H_c 的影响如图 11-7 所示，Ni-Fe-P 合金膜的 H_c 随 NaH_2PO_2 浓度增大近似保持恒定。由于在所研究的 NaH_2PO_2 浓度范围内，Ni-Fe-P 合金膜的结构均为非晶态，所以合金膜的 H_c 均不高。当 NaH_2PO_2 浓度为 23～38g/L 时 Ni-Fe-P-B 合金膜为非晶态，在该区内合金膜显示出优异的软磁特性。另外，通过 Ni-Fe-P 合金的多元化可以改善其软磁特性。

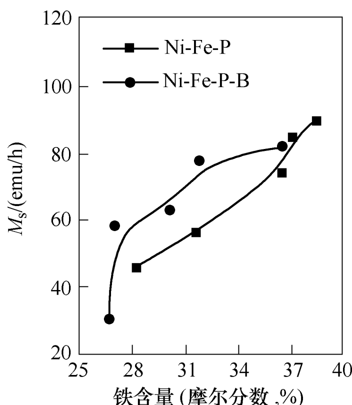


图 11-6 合金膜的铁含量对 M_s 的影响

注：emu/g 的物理含义是一段导线，若放在磁感应强度均匀的磁场中，方向与磁感应强度方向垂直的长直导线在通有 1 电磁系单位（emu）的稳恒电流（10A）时，在每厘米长度的导线受到电磁力为 1dyn（10^{-5}N），则该磁感应强度就定义为 1Gs（10^{-4}T）。

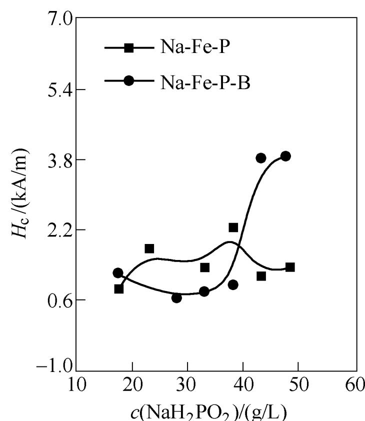


图 11-7 次磷酸钠浓度对合金膜矫顽力的影响

11.1.8 热处理温度对合金膜磁性能有什么影响?

热处理温度对 Ni-Fe-P 合金膜磁性能的影响如图 11-8 和图 11-9 所示。当热处理温度高于 400℃后，合金膜的饱和磁化强度连续减小，矫顽力急剧增大，同时镀层的均匀性得到明显改善。

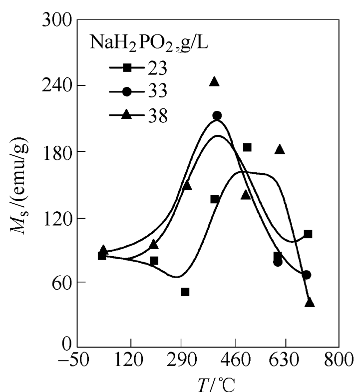


图 11-8 Ni-Fe-P 合金膜热处理温度对 M_s 的影响

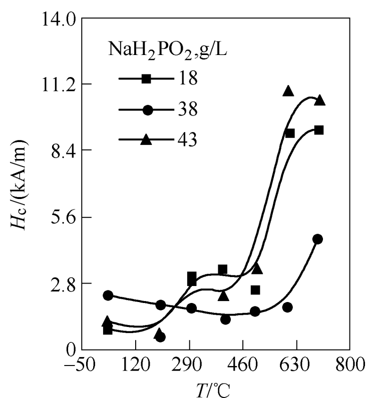


图 11-9 Ni-Fe-P 合金膜热处理温度对 H_c 的影响

11.2　化学镀 Ni-Cu-P 合金

11.2.1　化学镀 Ni-Cu-P 合金的特点和应用是什么?

化学镀 Ni-Cu-P 合金为非晶态，有着优良的耐蚀性、耐磨性和焊接性，镀层厚度均匀和硬度高等优点。Ni-Cu-P 合金镀层最主要的用途是制造薄膜电阻。一般可用于印制电路用及空间望远镜电子元件的外罩。其焊接性优异，适用于二极管焊接，还可用作许多医疗器械上钛的代用品。因其耐蚀性好，毒性又小，有时甚至可以代替不锈钢用作厨房用具。Ni-Cu-P 合金是非磁性镀层，即使经过热处理仍保持非磁性特性，因此可以作为硬盘的底镀层。

11.2.2　化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层作为触点的镀液配方及工艺条件是什么?

化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层作为触点的镀液配方及工艺条件如表 11-2 所示。

表 11-2　化学镀 Ni-Cu-P 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$			20		
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	27	25.8		43	25
	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$			1		
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1.25	2.85		1	适量
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	21.2	21.2	20	25	30
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)	51.6	51.6	50	40	35
	NH_4Cl			40		
	NH_4Ac 或 NaAc				35	5
	稳定剂(Na_2MoO_4)					$5\times10^{-4}\%$
工艺条件	pH 值	10 用 NaOH 调	10 用 NaOH 调	8.9~9.1	6.5~8.5	5~5.3
	温度/℃	80±1	80±1	90	70~90	87
	镀速/(μm/h)			12		10
	Cu 的质量分数(%)	27.3	61.8	22	6~8	26% (摩尔分数)
	P 的质量分数(%)	7.6	3.8	5~7	8~12	
	Ni 的质量分数(%)	65.1	34.4			

11.2.3　$c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 对 Ni-Cu-P 合金沉积速率有什么影响?

在含镍离子的溶液中加入少量的铜离子和适量的还原剂、络合剂及添加剂后，即可实现化学镀 Ni-Cu-P 三元合金共沉积。从化学沉积反应的特点出发，加入铜离子的量应该尽可能地少。若超过一定含量，就会有铜因置换而析出，从而抑制了镍的沉积。若要使镍、铜共沉积得到 Ni-Cu-P 合金，则应使两种金属离子的析出电位相等或接近，这就需要调整溶液中其他成分的含量，避免铜的抑制作用。一般地要控制好镀液的成分，必须先控制好镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$，并要调整好柠檬酸钠的添加量以及其他添加剂的含量，才能保证得到所需要的化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层。$c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 对 Ni-Cu-P 合金沉积速率的影响如图 11-10 所示。

由图 11-10 可以看出，随着 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 的增大，Ni-Cu-P 合金的沉积速率逐渐增加。在 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 为 6.5 左右时，Ni-Cu-P 合金的沉积速率保持较高的水平；若 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 小于 5.8，则镀液中逐渐有铜被置换而出；若 $c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 大于 7.3，虽然铜离子的影响越来越小，且仍有镍的析出，但沉积速率逐渐降低。

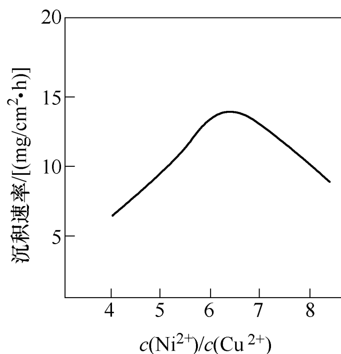


图 11-10　$c(Ni^{2+})/c(Cu^{2+})$ 对 Ni-Cu-P 合金沉积速率的影响

11.2.4　Ni-Cu-P 合金沉积速率与次磷酸钠含量有什么关系？

Ni-Cu-P 合金沉积速率与次磷酸钠含量也有关系，一般随着次磷酸钠含量的提高，合金的沉积速率加快，但超过一定含量时，溶液容易产生浑浊，这将影响合金沉积的质量，镀液稳定性也下降，并发生分解，产生黑色的沉淀物，此时合金沉积失败。所以要控制 $c(Ni^{2+})/c(H_2PO_2^-)$ 在0.25～0.32，才能确保 Ni-Cu-P 沉积反应的正常进行，Ni-Cu-P 三元合金沉积速率与次磷酸钠含量的关系如图 11-11 所示。

11.2.5　络合剂柠檬酸钠对 Ni-Cu-P 合金沉积速率有什么影响？

在镀液中络合剂柠檬酸钠添加的多少，对 Ni-Cu-P 合金沉积速率同样也有影响，如图 11-12 所示。柠檬酸钠的作用是络合金属离子，以保证 Ni^{2+}、Cu^{2+} 的析出电位相接近，从而获得 Ni-Cu-P 三元合金。当柠檬酸钠含量为 40～60g/L 时，沉积反应速率进行较快，溶液稳定较好。若柠檬酸钠含量小于 40g/L，沉积速率有所加快，但会在沉积之前，铜先析出，继而铜的析出被抑制；在沉积后期，溶液中也会有沉淀物产生。若柠檬酸钠含量大于 60g/L 时，沉积速率会逐渐变慢，从而使得溶液中金属离子和还原剂有效浓度降低。

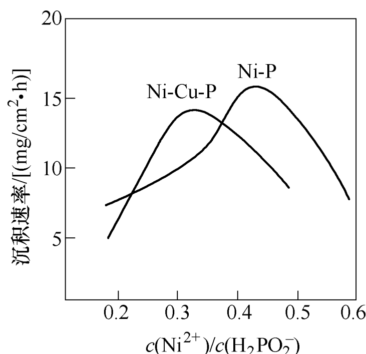


图 11-11　沉积速率与次磷酸钠含量的关系

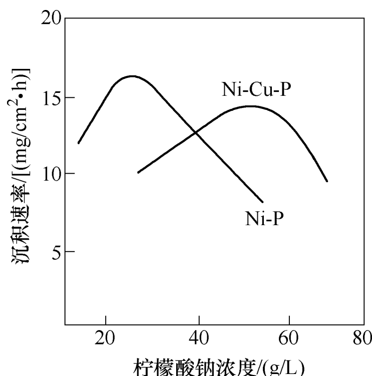


图 11-12　柠檬酸钠添加量对沉积速率的影响

11.2.6　镀液的工作温度对合金的沉积速率有什么影响？

镀液的工作温度对合金的沉积速率也有一定的影响。为适应两种金属离子和磷的共沉积，温度应保持在 70～85℃为宜。当溶液加入三乙醇胺时，可以降低化学镀 Ni-Cu-P 合金的工作温度，施镀在 40～70℃进行。若温度超过 85℃，合金镀液的稳定性会下降，溶液会很快反应而失效。镀液温度对镀层沉积速率的影响如图 11-13 所示。

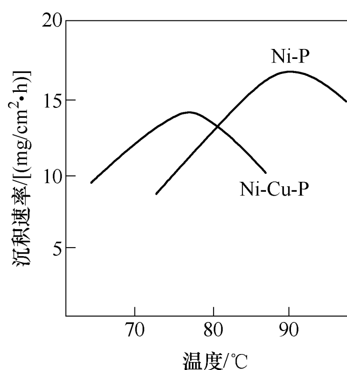


图 11-13　镀液温度对镀层沉积速率的影响

11.2.7　合金镀层的接触电阻与接触负载之间有什么关系？

由于 Ni-Cu-P 合金镀层重要的用途之一是制备薄膜电阻。图 11-14 和图 11-15 所示分别为在无负载的条件下和有负载的条件下 Ni-Cu-P 镀层的接触电阻随动作次数的变化情况，合金Ⅰ的化学成分（质量分数）为：Ni49.6%，Cu44.6%，P5.8%；合金Ⅱ（质量分数）为：Ni34.4%，Cu61.8%，P3.8%。

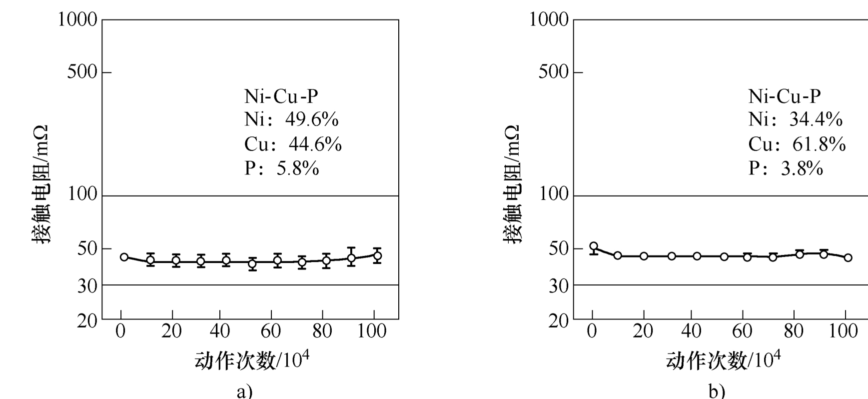


图 11-14　无负载条件下 Ni-Cu-P 镀层的接触电阻随动作次数的变化情况

a）合金Ⅰ　b）合金Ⅱ

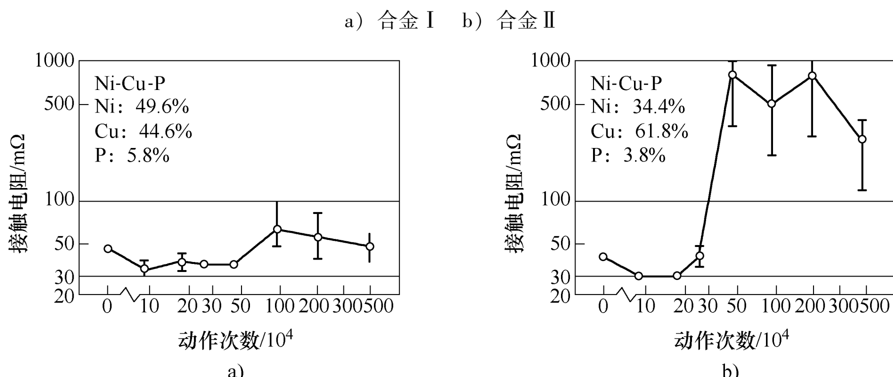


图 11-15　有负载条件下随动作次数的变化情况 Ni-Cu-P 镀层的接触电阻（100V，0.5A 通电状态）

a）合金Ⅰ　b）合金Ⅱ

11.3 化学镀 Ni-Co-P 合金

11.3.1 化学镀 Ni-Co-P 合金的特点是什么？

在二元化学镀 Ni-P 溶液中加入硫酸钴或氯化钴，可获得 Ni-Co-P 合金镀层。二元化学镀 Ni-P 合金具有较低的磁性甚至为非磁性的。因而要得到具有显著记忆性的磁层，应加入铁磁性很强的 Co 作为合金元素。化学镀 Ni-Co-P 合金较化学镀 Co-P 合金晶粒细化，具有更高的耐蚀性和各向异性，增大了矫顽力 H_e 及减少了剩磁 B_r，因而具有更好的磁记忆效果。由于 Ni-Co-P 薄膜磁记忆盘与氧化铁涂层的磁膜厚度均匀，易于控制，具有高的矫顽力和较小的剩磁，对于制作要求存储密度非常高的现代化磁盘是十分适宜的。化学镀 Ni-Co-P 通常用作磁性镀层，用于计算机的记忆磁盘，采用化学镀磁性合金比采用溅射法经济，既节省设备和原材料，还可减少加工时间。随着计算机和电子通信器材的高功能化，要求磁性器件小型化、高性能化和工作频率高频化，因而对所用磁性材料的特性要求也越来越高。Ni-Co-P 合金镀层具有高密度磁性特点，由它制成的磁盘线密度大，而且膜层硬度高、耐蚀性好，不仅为磁盘的小型化和大容量化提供了可能性，还能增加使用寿命。

11.3.2 化学镀 Ni-Co-P 合金沉积生长机理是什么？

1）化学镀 Ni-Co-P 在镍基体上的沉积初期并非单个原子的均匀沉积，而是聚集成原子团后择优沉积，表现在晶界、边界及某些特殊取向处的优先沉积。

2）化学沉积层在初始择优沉积的基础上逐步叠加形成链状，并逐步向周围延伸、扩展，直至覆盖整个区域。沉积 25s 后已基本覆盖样品的大部分区域。

3）化学镀 Ni-Co-P 合金的沉积生长机制可认为是“原子团环状颗粒择优沉积→叠加生长→延伸扩展至大面积区域”的机制。

11.3.3 Ni-Co-P 合金镀层与 Ni-Co 镀层的区别是什么？

Ni-Co-P 合金镀层与 Ni-Co 镀层相比，可细化结晶，增加磁粒子各向异性，可用在各种磁记录系统中。该合金还能提高矫顽力和减少噪声，且膜层均匀、耐蚀性好，并能获得更高的磁记录密度。在声记录和计算机制造业中，对 Ni-Co-P 合金膜的软磁特性也感兴趣。

11.3.4 化学镀 Ni-Co-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

Ni-Co-P 合金镀液的主要成分为：主盐是镍盐和钴盐，还原剂大多用次磷酸钠，在氨碱性镀液中，络合剂以柠檬酸盐和（或）酒石酸盐，缓冲剂为铵盐。如降低镍盐浓度，镀层中钴含量上升，沉积速率下降，磷含量则随镀液的组成变化在较宽范围内波动。化学镀 Ni-Co-P 合金的镀液配方和工艺条件如表 11-3 所示。

11.3.5 合金镀层与硬度有什么关系？

从柠檬酸盐或酒石酸盐镀液中沉积出来的 Ni-Co-P 合金镀层，其硬度大都在 400HV 左右。镀层的硬度与磷含量有关，磷含量高的合金镀层，其硬度也高。但钴的质量分数大于40% 以后，其硬度的变化不大，甚至还有所降低。化学镀 Ni-Co-P 合金镀态下处于

热力学的亚稳态，有从非晶或微晶向稳定态转变的趋势。Co 的共沉积能阻碍 Ni_3P 的析出及长大，提高镀层晶化温度，显著提高化学镀层的热稳定性。热处理对化学镀 Ni-Co-P 合金硬度的影响有着和 Ni-P 合金相似的趋势，但热处理对化学镀 Ni-Co-P 合金耐蚀性的影响将不同于 Ni-P 镀层，热处理能提高化学镀 Ni-Co-P 镀层的耐蚀性，认为是由于 Ni（Co）合金的形成改善了镀层的耐蚀性。热处理后 Co 的共沉积还会使镀层的择优取向发生变化。为了保证热处理后镀层的硬度不降低，镀层中含钴质量分数必须保持在 40% 左右为宜。Ni-Co-P 合金镀层热处理变化的规律与 Ni-P 合金镀层相似，当 400℃ 热处理时，由于析出 Ni_3P 和 Co_3P 微粒，使硬度上升至 HV1000。超过 400℃ 热处理后，硬度开始降低。

表 11-3　化学镀 Ni-Co-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	25			
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$			14	14	18
	$CoCl_2 \cdot 7H_2O$	30				
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$		35	14	14	30
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	20	20	20	20
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)	100			60	80
	酒石酸钾钠($KNaC_4H_4P_6$)		200	140		
	H_3BO_3				30	
	NH_4Cl	50	50			50
	$(NH_4)_2SO_4$			65		
工艺条件	pH(用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调)	8.5	8~10	9.0	7.0	9.3
	温度/℃	90	80	90	90	88~90
	镀速/(μm/h)	14		20	7	
	Co 的质量分数(%)	23	40	40	65	
	P 的质量分数(%)	7.0	4	2	8	7

11.3.6　$c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 与矫顽力有什么关系？

Ni-Co-P 合金镀层的磁性与镀液的组成和工艺条件有关，其矫顽力显著地随 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$、pH 值和温度的变化而变化，其中含钴量影响最大。镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 和镀层矫顽力以及沉积速率的影响如图 11-16 所示。当镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 为 1.5 时，镀层的矫顽力（H_c）最小，只有 5Oe，而此时的沉积速率为 7.8μm/h。若 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 比小于或大于该比值，则矫顽力逐渐增加，能达到 15Oe。

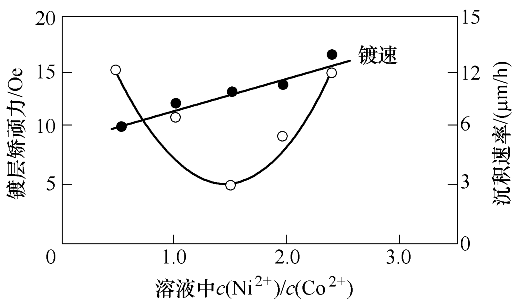


图 11-16　Ni-Co-P 镀层的矫顽力、镀速与镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 关系

注：1Oe = 79.5775A/m。

11.3.7　$c(H_2PO_2^-)/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 对矫顽力和沉积速率有什么影响？

合金镀层的矫顽力和沉积速率还与

镀液中 $c(H_2PO_2^-)/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 有密切的关系，如图 11-17 所示。当镀液中 $c(H_2PO_2^-)/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 升高，沉积速率增加，比值超过 1 以后，沉积速率基本稳定在 7.5μm/h。比值对矫顽力的影响：在比值大于 1.0 时，矫顽力缓慢平稳下降，大致稳定在 5Oe；比值小于 1.0 时，则矫顽力急剧上升，至 10Oe。

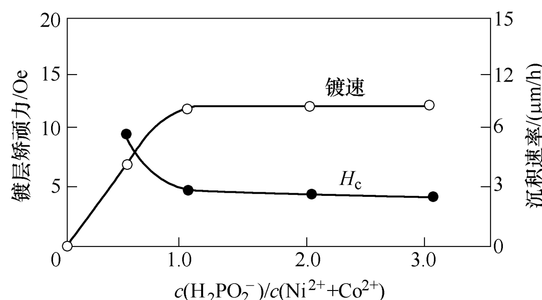


图 11-17　镀液中 $c(H_2PO_2^-)/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 对矫顽力和镀速的影响

11.3.8　镀液中络合剂柠檬酸盐的含量对矫顽力有什么影响？

镀液中络合剂柠檬酸盐的含量对矫顽力的影响是：当 $c(C_6H_5O_7^{3-})/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 为 5～6 时，矫顽力保持在较低的范围内，为 5Oe 左右；当比值大于 6 时，则矫顽力增加到 10Oe。

镀液中缓冲剂铵盐对矫顽力的影响是：铵盐浓度在 40g/L 以下时，矫顽力为 5Oe 左右。铵盐浓度降低，矫顽力上升，但对镀液的稳定不利，pH 值不易控制。

镀层中含镍量对矫顽力也有影响，当镍的质量分数为 45%～55% 时，矫顽力稳定在 5Oe；若含镍量低于或高于以上范围，则矫顽力均增大。

另外影响合金镀层矫顽力的因素，还有基体材料的类型和性质，若在基材上先沉积上一层镍-磷合金后，再沉积 Ni-Co-P 合金层，则矫顽力降低，仅为 2Oe；如果将铜基材抛光后，再镀镍-磷及 Ni-Co-P 合金(2.5μm)，矫顽力仅为 1.2Oe。

11.3.9　Ni-Co-P 合金镀层厚度对矫顽力的影响是什么？

Ni-Co-P 合金镀层厚度对矫顽力的影响如图 11-18 所示。

由图 11-18 可见，矫顽力随合金镀层厚度增加而下降。噪声和信号均随合金镀层厚度增加而上升。高记忆密度薄膜介质的一个不利因素就是噪声，控制介质噪声是提高薄膜磁盘记忆性质的重要方面，严格控制镀液组成和温度，适当降低镀速，提高镀层磷含量，使镀层均匀平滑等措施，都可以大大降低噪声。

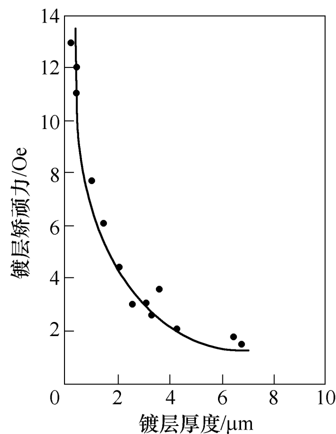


图 11-18　Ni-Co-P 合金镀层厚度对矫顽力的影响

11.4　化学镀 Ni-Sn-P 合金

11.4.1　Ni-Sn-P 合金的特点和应用有哪些？

在镀液中选用镍盐和锡盐为主盐，次磷酸钠为还原剂，可获得 Ni-Sn-P 三元合金镀

层。Ni-Sn-P 合金层在酸性和碱性溶液中溶解是很困难的，可认为这是由于受 Sn 和 P 的影响所致，Sn 本身不易溶解，而且它能抑制 Ni 和 P 的溶解。实验表明，随着锡含量的增加，镀层的孔隙率减少。因此，Ni-Sn-P 合金层具有优异的耐蚀性。Ni-Sn-P 合金镀层具有优良的耐蚀性、耐热性和焊接性，已应用于电子元器件引线、磁性记录介质和印刷线路板铜箔等电子器件上，特别是由于镀层中引入锡而大大提高了合金的焊接性。Ni-Sn-P 镀层一般还可以作为触点合金而用于开关、闸刀等电器元件。

11.4.2　化学镀 Ni-Sn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

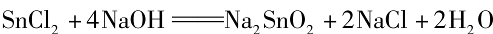
化学镀 Ni-Sn-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-4 所示。

表 11-4　化学镀 Ni-Sn-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$		24	45		45
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	20～30			35	
	$SnCl_2$		6			
	$SnCl_4$	15～25		26		26
	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$				3.5	
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	25～40		60	10	60
	H_3PO_2		13.2			
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)	15～20	62		85	90
	酒石酸钾钠	5～10				
	乳酸	25～40		90		
	NH_4Cl				50	
	$NH_3 \cdot H_2O$				60	
工艺条件	pH 值	4.5～5.5	10	4.5	8.9～9.2	4.5
	温度/℃	85～92	90	90	98	90
	镀速/(μm/h)	15		6		
	Sn 的质量分数(%)	2.3	4.9	3	2	17
	P 的质量分数(%)	11.9	4	11		10

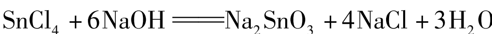
11.4.3　如何配制化学镀 Ni-Sn-P 合金镀液？

如果用 $SnCl_2$ 做主盐，首先把 $SnCl_2$ 溶解于水，滴入 NaOH 溶液，初期生成白色沉淀，随着 NaOH 溶液的不断滴入，溶液渐渐变为透明。反应式如下：

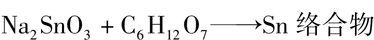


$$SnCl_2 + 4NaOH = Na_2SnO_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

镀液如果用 $SnCl_4$ 做主盐，首先应把 $SnCl_4$ 溶解于水，滴入 NaOH 溶液，初期生成白色沉淀，随着 NaOH 溶液的不断滴入，溶液渐渐变为透明。然后加入 2 倍于 $SnCl_4$ 摩尔浓度的葡萄糖酸。反应式如下：



$$SnCl_4 + 6NaOH = Na_2SnO_3 + 4NaCl + 3H_2O$$



$$Na_2SnO_3 + C_6H_{12}O_7 \longrightarrow \text{Sn 络合物}$$

过滤之后，加入其他镀液成分，采用 NaOH 溶液调节溶液 pH 值，可获得锡含量（体积分数）为 10% 以上的 Ni-Sn-P 合金镀液。

化学镀 Ni-P 合金镀层中引入锡后，会使镀层的孔隙率显著减小，因而提高了镀层的防护性能。在碱性镀液中获得的合金镀层中磷的质量分数较低，一般为 3%～8.4%；

在酸性镀液中所得镀层中磷的质量分数较高，一般为 8% ~14%。若使用单一络合剂，镀液的稳定性差，工艺条件苛刻。而配合使用两种或三种络合剂时，镀液较为稳定。

11.4.4　Ni-Sn-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？

Ni-Sn-P 镀层在酸、碱、盐等介质中的耐蚀性优于 Ni-P 合金镀层，在浓硝酸中浸泡变色时间大于 30min，除了由于孔隙率小之外，还可能是因为 Ni 与 Sn、P 共同形成了致密的钝化膜。化学镀 Ni-Sn-P 合金镀层的阳极极化曲线如图 11-19 所示。

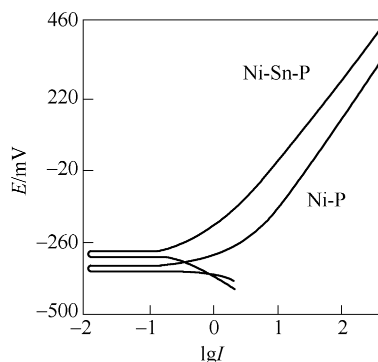


图 11-19　镀态时 Ni-Sn-P 及 Ni-P 合金镀层的阳极极化曲线

注：I 的单位为 μA/cm²。

由图 11-19 可以看出，Ni-Sn-P 合金在镀态时的极化曲线与 Ni-P 相似，极化曲线都没有钝化区，说明这两种镀层在镀态下的腐蚀过程都属于阳极溶解过程。不同的是含有锡的镀层比不含锡的镀层阳极极化增大了，从而导致了体系腐蚀电位的升高和腐蚀电流的减小。经 250℃热处理后的两种合金的阳极极化曲线如图 11-20 所示。由图 11-20 可以看出，两条极化曲线都出现了钝化区，并且热处理后的镀层比镀态下的镀层腐蚀电位明显负移，腐蚀电流显著增大，即耐蚀性降低；含锡的镀层比不含锡的镀层无论是在镀态下或热处理后都有腐蚀电位的正移和腐蚀电流的变小。由此可说明在 Ni-P 合金镀层中加入适量的锡以后，可以提高镀层的耐蚀性。

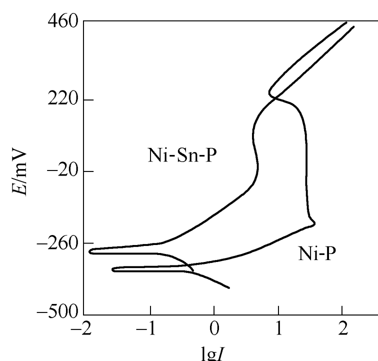


图 11-20　250℃热处理后 Ni-Sn-P 及 Ni-P 阳极极化曲线

注：I 的单位为 μA/cm²。

11.4.5　Ni-Sn-P 合金镀层的接触电阻和接触负载有什么关系？

Ni-Sn-P 合金镀层作为触点，主要性能指标为接触电阻和接触负载。Ni-Sn-P 合金触点的接触负载与接触电阻的关系如图 11-21 所示。随着接触负载的增加，接触电阻逐渐下降，约在负载量 0.06N（6gf）以上时为定值，而且镀层的接触负载、接触电阻也随镀层组成不同而不同。无负载时 Ni-Sn-P 合金镀层的触点接触电阻与动作次数的关系如图 11-22 所示。有负载时 Ni-Sn-P 合金镀层的触点接触电阻与动作次数关系如图 11-23 所示。两图中，合金Ⅰ化学成分（质量分数）为 Ni：94.7%，P：5.3%；合金Ⅱ化学成分（质量分数）为 Ni：95.4%，Sn：0.5%，P：4.1%；合金Ⅲ化学成分（质量分数）为 Ni：95.1%，Sn：1.0%，P：3.9%；合金Ⅳ化学成分（质量分数）为 Ni：94.8%，Sn：2.0%，P：3.2%。从图中可以看出，该镀层比较稳定，且接触电阻低。在图 11-23 中锡含量最高，这种镀层质量最差。其原因是：在通电的情况下，其作为触

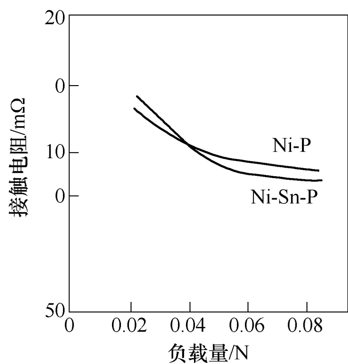


图 11-21　Ni-Sn-P 合金触点的接触负载与接触电阻的关系

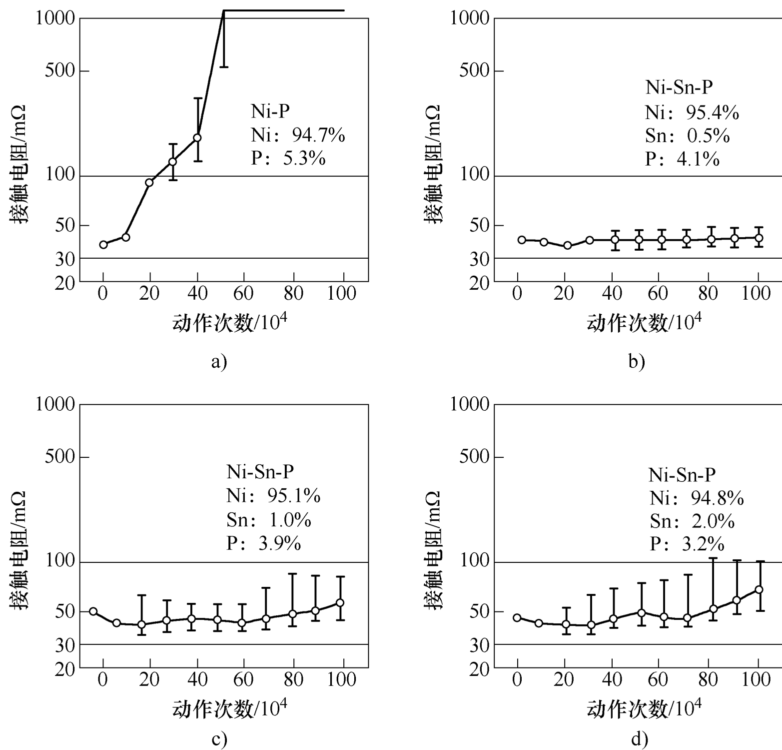


图 11-22　无负载时 Ni-Sn-P 合金镀层的触点接触电阻与动作次数的关系

a）合金Ⅰ　b）合金Ⅱ　c）合金Ⅲ　d）合金Ⅳ

注：图中各元素含量为质量分数。

点或开或闭，镀层耐熔性、耐磨性、耐耗损性都因锡的大量存在而受到影响。

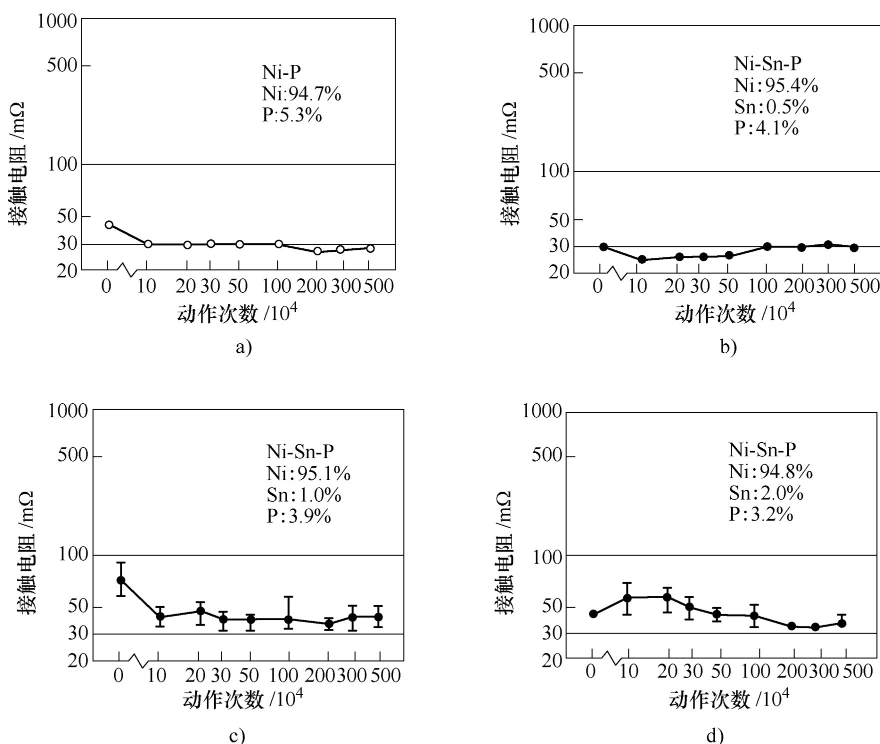


图 11-23　有负载时 Ni-Sn-P 合金镀层的触点接触电阻与动作次数的关系

a）合金Ⅰ　b）合金Ⅱ　c）合金Ⅲ　d）合金Ⅳ

注：图中各元素含量为质量分数。

11.5　化学镀 Ni-Mo-P 合金

11.5.1　Ni-Mo-P 合金的特点和应用有哪些？

化学镀 Ni-Mo-P 三元合金是一种很好的耐蚀性合金镀层，有高的电阻率和低的电阻温度系数，是一种理想的薄膜电阻材料。由于化学镀镍钼磷合金具有以上诸多优点，所以具有非常广泛的用途，特别是在电子领域，可以做电阻材料、电子元器件的圆盘引线和高密度磁盘基体镀层。另外，在机械、医疗、航空等方面也有着非常广泛的应用。

在化学镀镍-磷合金镀液中加入适量的钼酸盐，即可得到 Ni-Mo-P 合金镀层。当镍-磷层中加入高熔点的金属钼以后，镀层的热稳定性有改善，硬度和耐磨性有所增加，耐蚀性也有较明显的提高。由于 Ni-Mo-P 合金镀层具有高的热稳定性，电阻系数又小，可以做热稳定性高的薄膜电阻和高密度磁记录盘的基底镀层。

11.5.2　化学镀 Ni-Mo-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Ni-Mo-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-5 所示。

表 11-5　Ni-Mo-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$			5～15		
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	25	35		25～30	20～30
	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.58～0.73	0.06		0.22～0.90	0.22～0.90
	$(NH_4)_2MoO_4 \cdot 2H_2O$			0.1～0.2		
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	10	20	15～35	18～30
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)		85	45	25～50	25～60
	NH_4Cl		50	30		
	NaAc	15				
	$NH_3 \cdot H_2O$(25%)		60mL	调 pH		
	添加剂				5～20	10～25
	稳定剂 Pb^{2+}	1				
工艺条件	pH 值	9.0	8.5～9.5	8.2	4～6.5	7～9
	温度/℃	88±2	98	85～95	85～95	80～90
	镀速/(μm/h)	4～6		3～9		
	Mo 的质量分数(%)	9.5	6	3～10		

11.5.3　钼酸钠浓度对镀层成分有什么影响？

通常微量的钼酸钠在化学镀镍基合金镀液中可作为稳定剂使用。但在化学镀 Ni-Mo-P 合金工艺中，钼酸盐在化学镀反应中被还原，钼则成为合金中的主要成分之一。钼酸钠在镀液中的含量对合金镀层中钼含量及磷含量有显著的影响。随着钼酸钠含量的增加，合金镀层中钼含量上升，磷含量显著下降，如图 11-24 所示。

11.5.4　钼酸钠浓度对沉积速率有什么影响？

随着钼酸钠在镀液中含量的增加，其沉积速率则显著下降，如图 11-25 所示。

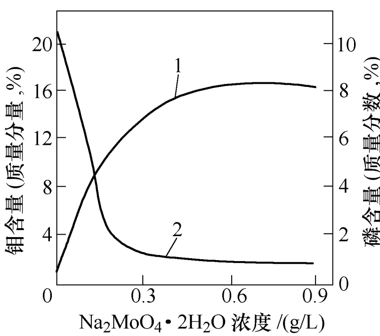


图 11-24　钼酸钠浓度对镀层成分的影响

1—钼含量　2—磷含量

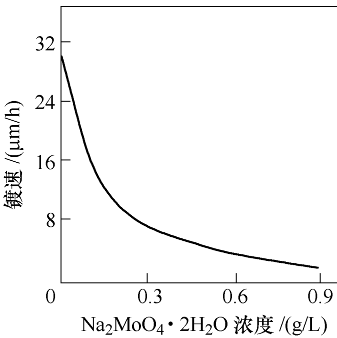


图 11-25　钼酸钠浓度对镀速的影响

11.5.5　Ni-Mo-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？

Ni-Mo-P 合金镀层的另一个显著特点是其耐蚀性高。在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀试验表明，镀层中 Mo 与 P 质量比为 8 时，耐蚀性达到最佳。钼酸钠浓度的增加使镀层中的孔隙率下降，同时使镀层的耐蚀性增加，如图 11-26 和图 11-27 所示。

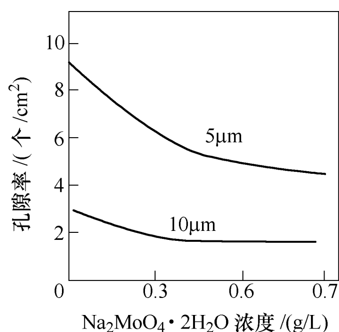


图 11-26　Ni-Mo-P 镀层的 Ferroxyl 试验结果

注：Ferroxyl 试验为铁离子检测试验，用特殊试剂擦拭镀层表面，有铁离子的区域在被擦拭后会呈现不同的颜色。

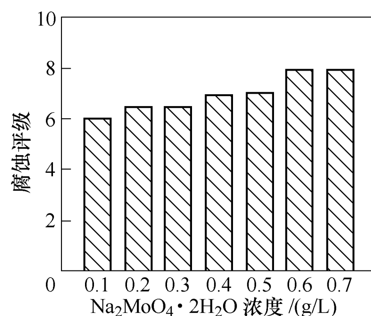


图 11-27　Ni-Mo-P 镀层的 NSS 试验结果

注：NSS 试验为中性盐雾试验，是出现最早、目前应用领域最广的一种加速腐蚀的试验方法。它采用 5%（质量分数）的氯化钠盐水溶液，溶液 pH 值调整至 6 ~ 7 中性范围，作为喷雾用的溶液。试验温度均取 35℃，要求盐雾的沉降率在 1 ~ 2mL/80cm² · h。

11.6　化学镀 Ni-W-P 合金

11.6.1　化学镀 Ni-W-P 合金的特点和应用有哪些?

随着高新技术的发展，对材料的综合性能提出更高的要求，特别是高温下的耐蚀性和耐磨性，化学镀 Ni-W-P 合金镀层在高温高湿条件下稳定性好。因此，在 Ni-P 镀层加入 W 改善了其耐磨性、耐蚀性、热稳定性和电阻特性。Ni-W-P 合金与 Ni-P 合金镀层相比，具有结合力好、硬度高、耐磨性好等优点，它做电触点材料能降低电力消耗，是一种很好的电触点材料，可用来制作薄膜电阻，也可以用作热传感器的测头。化学镀 Ni-W-P 三元合金中 W 的共沉积属于一种诱导共沉积过程，同其他共沉积过程相比，诱导共沉积更难从理论上预测镀液组成及工艺条件对合金组成的影响，因而目前对其工艺参数的确定和控制还完全是经验性的。

11.6.2　热处理对 Ni-W-P 合金镀层组织结构及性能有什么影响?

化学镀 Ni-W-P 合金镀态下处于热力学亚稳态，有从非晶或微晶向稳定态转变的趋势。随着热处理温度的升高，非晶基体中析出 Ni 和 Ni_3P，晶粒尺寸逐渐增大。W 的共沉积能阻碍 Ni_3P 的析出及长大，提高镀层晶化温度，显著提高化学镀层的热稳定性。热处理对化学镀 Ni-W-P 合金硬度的影响有着和 Ni-P 合金相似的趋势，400℃左右热处理后，硬度达到最大值，沉积相和固溶强化，晶粒细化是硬度提高的主要原因。镀层经热处理可减少缺陷，应力释放，气孔消失，从而提高了耐蚀性。

随着镀层钨含量的增加，磷含量逐渐降低，镀层为非晶态，并且热稳定性增强；在热处理过程中，除出现亚稳态外，Ni-W 合金相同时出现。

11.6.3　化学镀 Ni-W-P 与溅射 Ni-W-P 膜层的表面性质有什么区别？

溅射的 Ni-W-P 膜表面形貌与基体相似，而化学镀得到的 Ni-W-P 膜表面是呈胞状，表面粗糙度 *Ra* 大于 10μm；经 400℃和 450℃热处理后，化学镀 Ni-W-P 表面粗糙度会降低，但是溅射 Ni-W-P 膜的表面粗糙度是变大的，原因是热处理后有 Ni 和 Ni_3P 相析出导致表面粗糙度升高。不过溅射形成的膜经热处理后表面粗糙度仍是小于化学镀层的。

11.6.4　化学镀 Ni-W-P 合金沉积生长机理是什么？

1）合金原子优先在基底金属表面能量较高的划痕、蚀孔边缘处沉积。

2）化学镀 Ni-W-P 非晶态合金镀层是由许许多多圆形基元以交错叠层方式叠加而成。

3）基体金属表面对还原原子必须具备催化活性，还原反应产物从初始沉积部位开始逐渐沿平面铺展，然后覆盖整个基体表面。

11.6.5　化学镀 Ni-W-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

在化学镀镍-磷合金镀液中加入钨酸盐等物质，在一定工艺条件下可沉积出 Ni-W-P 三元合金。化学镀 Ni-W-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-6 所示。

表 11-6　化学镀 Ni-W-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4	5	6
组分浓度/(g/L)	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	26	28	3.5	7.5	20	8.4
	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	60	34	26	7	10～40	33
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	11	10	7	20	10.6
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)	100		85	20	35	26
	柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]		49				
	NH_4Cl			50			
	$(NH_4)_2SO_4$	30			24	30	
	稳定剂 Hg^{2+} 或硫脲	$(1\sim2)\times10^{-6}$				2×10^{-6}	
工艺条件	pH 值(用氨水或 NaOH 调)	9	10	8.8～9.2	9.0	7	8
	温度/℃	90	90±1	98	90	90	90±1
	镀速/(μm/h)	11			4～5	>10	5～9

11.6.6　钨酸钠浓度对镀层有什么影响？

钨酸钠是合金镀液中主盐之一，镀层中的钨是由钨酸钠还原得到的。钨酸钠浓度对沉积速率及镀层组成的影响如图 11-28所示，随镀液中钨酸钠浓度的提高，镀层中钨含量逐渐增加，磷含量变化甚微，而沉积速率在钨酸钠浓度为 50g/L 最大。为了保证镀层中有较大的钨含量和较大的镀速，钨酸钠浓度以 55 ～ 60g/L 为宜。

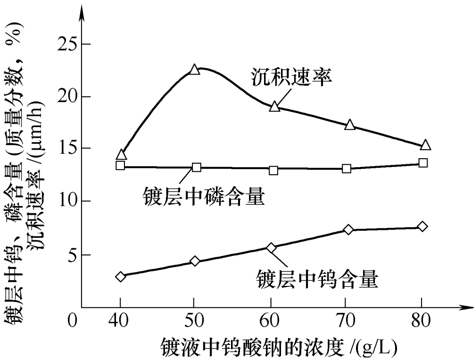


图 11-28　钨酸钠浓度对沉积速率及镀层组成的影响

11.6.7　硫酸镍浓度对镀层有什么影响?

镀液中硫酸镍浓度对沉积速率及镀层组成的影响如图 11-29 所示。随镀液中硫酸镍含量的增加，镀层中的钨和磷含量呈下降趋势，但镀速却逐渐增高，至 30g/L 左右时达最高点并开始下降。硫酸镍浓度以 25～30g/L 为宜，此时得到的镀层光亮细致。

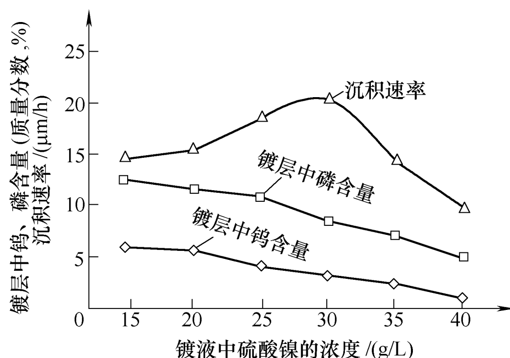


图 11-29　硫酸镍浓度对沉积速率及镀层组成的影响

11.6.8　次磷酸钠浓度对镀层有什么影响?

次磷酸钠是化学镀 Ni-W-P 合金的还原剂，同时也是镀层中磷的来源。随着次磷酸钠浓度的提高，镀层中磷含量增加，镀速也随之加快。当次磷酸钠浓度较低时，镀层中钨含量随次磷酸钠浓度增加而略有增加，以后又略微下降，如图11-30所示。

11.6.9　柠檬酸钠浓度对镀层有什么影响?

柠檬酸钠是化学镀 Ni-W-P 合金的络合剂，它在镀液中的浓度对镀层组成及沉积速率的影响如图 11-31 所示。

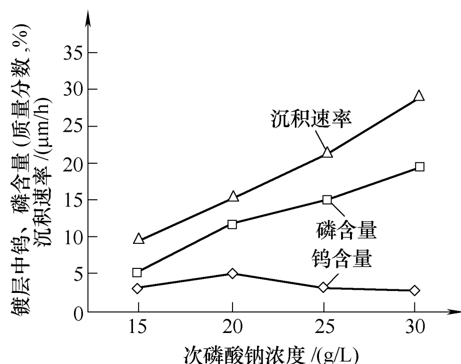


图 11-30　次磷酸钠浓度对镀层组成及沉积速率的影响

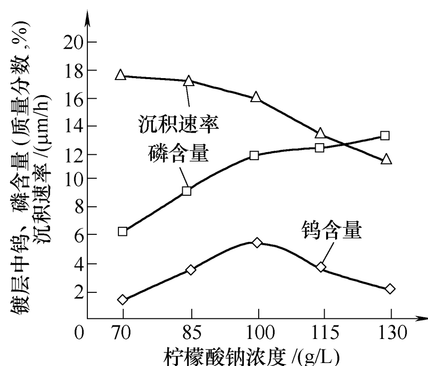


图 11-31　柠檬酸钠浓度对镀层组成及沉积速率的影响

镀层中的磷含量随柠檬酸钠浓度的增加而提高，这主要是由于镍离子与柠檬酸钠络合后，使镀液中镍离子浓度降低之故。镀层中钨含量在柠檬酸钠浓度为 100g/L 时有一峰值，而沉积速率则逐渐下降。

11.6.10　稳定剂中的 Pb^{2+} 对镀层有什么影响?

Pb^{2+} 能在一定程度上阻碍金属 Ni^{2+} 的沉积过程，有利于 W 的诱导共沉积；而对 P 的沉积过程影响甚微。即随着 Pb^{2+} 浓度的提高，钨含量上升，而磷含量仅有微小的波

动。从沉积速率来看，Pb^{2+}浓度越高，则沉积反应越难发生，沉积速率急剧下降。镀层中的钨含量在Cu^{2+}浓度较低（小于100mg/L）时，随Cu^{2+}浓度的增加而升高；浓度较高时，随Cu^{2+}浓度增加而下降，Cu^{2+}浓度对镀层沉积速率的影响相对Pb^{2+}来说较小。尽管Cu^{2+}的加入量很少，但随Cu^{2+}浓度的增加镀层中铜含量却急剧增加，在Cu^{2+}浓度为800mg/L时，镀层中铜的质量分数已达15.9%。Cu^{2+}对镀层成分及沉积速率的影响比较复杂，其主要原因是Cu^{2+}本身也参与共沉积过程，Cu^{2+}既可在催化表面的活性点上直接获取电子，亦可被Ni置换，而Pb^{2+}仅能在活性点吸附，从而单纯地抑制Ni的沉积过程，所以用Pb^{2+}做稳定剂时，随Pb^{2+}浓度的增加，沉积速率急剧下降，而W质量分数则呈直线上升。

11.6.11　化学镀Ni-W-P合金镀层有什么特性?

钨含量为5%（质量分数）和磷含量为8%（质量分数）的Ni-W-P合金镀层在镀态下为非晶态结构，X射线衍射在45°附近出现衍射强度随衍射角度缓慢变化的衍射峰，这是非晶态合金的典型衍射峰。在真空炉中对非晶态镀层进行热处理，衍射结果如图11-32所示。由图可以看出，350℃以下热处理不会改变镀层的结构。在$2\theta=45°$附近，衍射强度随衍射角度缓慢变化，衍射峰呈馒头状，说明镀层仍为非晶态结构。350℃以上热处理，开始出现小而尖的衍射峰，标志着镀层有晶化相出现，而且随热处理温度的提高，衍射峰逐渐变多变尖，衍射强度也在逐渐提高，这说明析出相在逐渐聚集长大。镀层的稳定结构为晶态的Ni和Ni_3P。

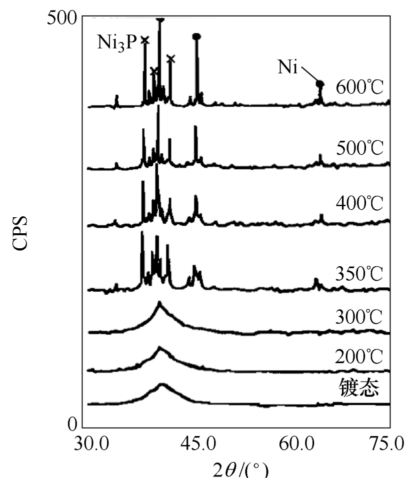


图11-32　Ni-W-P镀层镀态下的X射线衍射图

11.6.12　热处理对Ni-W-P镀层显微硬度有什么影响?

非晶态Ni-W-P镀层经热处理后，其性能将发生变化。热处理对Ni-W-P镀层显微硬度的影响如图11-33所示，镀层的显微硬度随热处理温度的提高而逐渐提高，400℃左右达到最大值。此后，随热处理温度的提高，镀层硬度又开始下降。这是因为，400℃以下热处理，镀层刚开始晶化，析出相Ni、Ni_3P弥散析出，起到了沉淀强化的作用，使镀层硬度升高。400℃以后，随着析出相的聚集长大，硬度又逐渐下降。与相同条件下处理的镍-磷镀层相比，它们的变化趋势相同，但Ni-W-P合金镀层的显微硬度及热稳定性均比Ni-P镀层要好些。

11.6.13　Ni-W-P合金镀层的电阻特性是什么?

试验可知，非晶态结构镀层的电阻值大，镀层电阻值与温度系数（TCR）成反比关系，Ni-W-P合金镀层电阻率与温度系数的关系如图11-34所示。

11.6.14　Ni-W-P合金镀层的耐磨性有什么特点?

Ni-W-P合金镀层的耐磨性优于Ni-P合金。当Ni-W-P合金镀层中磷含量变化不大时，耐磨性受钨含量影响很大，随钨含量提高而增加，如表11-7所示。

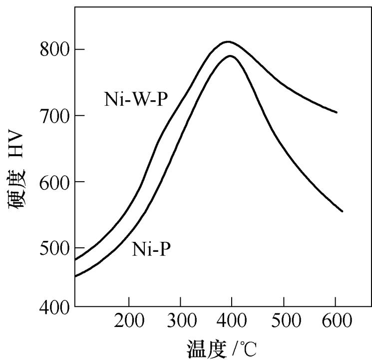


图 11-33　热处理对 Ni-W-P 镀层显微硬度的影响

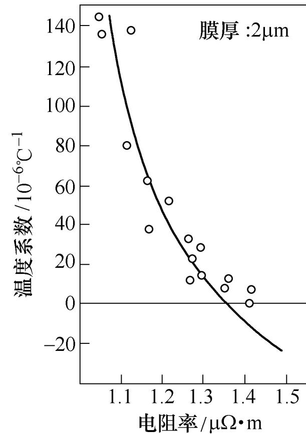


图 11-34　Ni-W-P 合金镀层电阻率与温度系数的关系

表 11-7　不同钨含量 Ni-W-P 镀层的耐磨性

试样质量分数(%)	W5.1-P12.05	W4.2-P12.7	W3.5-P12.26	W3.0-P13.00	W2.0-P13.00	Ni9.8(Ni-P)
耐磨性/mg	195	155	133	124	119	103

11.6.15　Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点?

Ni-W-P 镀层与 Ni-P 镀层相对比，耐蚀性有了明显提高，孔隙率较低，在盐酸、硫酸、硝酸和氯化钠介质中对比浸泡试验，前者耐蚀性要高，镀层在硫酸介质中形成了致密的 NiS、WS_2 和 WO_3 表面膜。Ni-W-P 镀层耐蚀性好的原因，是由于它能在空气或其他腐蚀介质中形成致密而稳定的钝化膜。热处理温度对镀层的耐蚀性有着明显的影响，如表 11-8 所示。由表可见，在 150～250℃热处理对镀层的耐蚀性影响不大，因为此时的镀层仍为非晶态，但由于镀层中残留的氢被释放，有效地降低了镀层的内应力，使镀层与基体间的结合力得到加强，在一定程度上使镀层的耐蚀性也得到了提高。在 250～500℃进行热处理时，镀层的耐蚀性随温度的升高明显降低。其原因是：在此温度下，镀层的晶体结构由非晶态转化为混晶态最后完全晶化，这使得镀层失去了非晶特征，同时镀层表面形成裂纹。600℃以上的热处理，使镀层与基体之间形成了金属间化合物，使镀层外表面生成致密的膜，因而使耐蚀性明显增加，也改善了高温稳定性。

表 11-8　热处理对 Ni-W-P 合金镀层耐蚀性的影响

[单位：g/(m^2·h)]

项目	镀态	150℃	250℃	400℃	500℃	600℃
10%盐酸,25℃	1.21×10^{-2}	2.37×10^{-2}	7.05×10^{-2}	0.826	2.98	5.37×10^{-3}
10%硫酸,25℃	8.98×10^{-3}	2.11×10^{-2}	5.93×10^{-2}	1.21	1.21	3.98×10^{-3}
20%氢氧化钠,25℃	2.12×10^{-4}	9.03×10^{-5}	4.96×10^{-3}	4.31×10^{-3}	9.13×10^{-3}	9.01×10^{-5}
3%氢氧化钠,25℃	2.96×10^{-3}	1.03×10^{-3}	8.79×10^{-3}	8.79×10^{-3}	0.298	5.78×10^{-4}

11.7　化学镀 Ni-Cr-P 合金

11.7.1　化学镀 Ni-Cr-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Ni-Cr-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-9 所示。

表 11-9　化学镀 Ni-Cr-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$		12	30	10～15
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	15			
	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	10.7	6.4	100	15～20
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	42.4	42	30	10～20
	柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	34	29	80	
	三乙醇胺 $N(C_2H_5OH)_3$		30		80～100mL/L
	$C_3H_6O_3$	18			
	NaF				2～5
	NaAc	20	8	35	
	H_3BO_3			50	
工艺条件	pH 值	4.6	7～9	7.0～7.7	12.5～13.5
	温度/℃	85	70～90	84～88	85～88
	磷的质量分数(%)	11			

11.7.2　如何配制 Ni-Cr-P 合金镀液？

在配制镀液时，必须先将含 Cr^{3+} 的盐与柠檬酸以及辅助络合剂相混合后加水溶解，与此同时进行催化熟化处理 5min，再加入其他化学药品配制成镀液。这样不但可以起到稳定镀液组成和提高铬络合物活性的作用，并且可使镀层铬含量显著提高；充分的熟化处理可以使镀液的稳定性得到提高。在化学镀过程中，可以看到镀液的颜色从绿色逐渐变成蓝绿，最终变成蓝色。这是由于铬在镀液中的络合物存在状态随时间而改变的缘故。

11.7.3　Ni-Cr-P 合金镀层的耐蚀性有什么特点？

由于合金镀层中加入了铬，其耐蚀性大幅度提高。将合金镀层放入 1mol/L 的 HCl 溶液中进行极化测试表明，含铬量为 0.1%（质量分数）时的耐蚀性为不含铬的镍-磷合金的 2.5 倍，而且随着铬含量的增加，腐蚀电位正移，腐蚀电流减少。有研究结果证明，铬的共沉积使镀层提前进入非晶态组织，而且铬富集在镀层的外表面，由此镀层的自钝化倾向加强，使耐蚀性显著提高。

图 11-35 所示为含 $CrCl_3$ 和柠檬酸的溶液的吸收光谱随熟化时间的变化，经过熟化的合金镀液比较稳定。

11.7.4　Ni-Cr-P 合金镀层的组织结构有什么特点？

Ni-Cr-P 合金镀层组成均匀，呈非晶态结构。镀层断面经金相抛光后，再经浸蚀

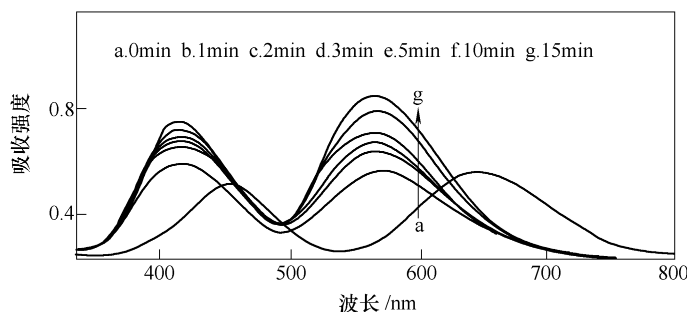


图 11-35　含 $CrCl_3$ 和柠檬酸溶液的吸光谱随熟化时间的变化

（在 H_2SO_4 与 H_2O_2 体积比为 1 ∶ 3 的溶液中化学浸蚀和质量分数为 10% 草酸溶液中阳极浸蚀），均没有浸蚀出 Ni-P 镀层断面所具有的层状组织结构。所用浸蚀方法是化学镀 Ni-P 二元合金和三元合金镀层常用的浸蚀方法。相对化学镀 Ni-P 二元合金来说，Ni-Cr-P 镀层组成非常均匀，而且未见 Ni-Cr-P 合金镀层有层状断面结构，所以 Ni-Cr-P 合金沉积过程具有优异的均匀性和稳定性。初始晶化温度为 270℃；热处理可使镀层析出晶态 Ni 相和 Ni_3P 相，高温热处理还可造成晶态 Cr 相和 Cr_3P 相析出。图 11-36 所示为 Ni-Cr-P 合金镀层的温度系数（DTA）曲线。

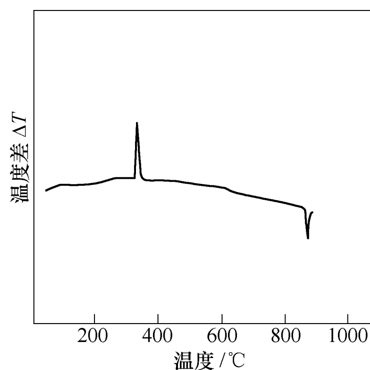


图 11-36　Ni-Cr-P 合金镀层的 DTA 曲线

11.8　化学镀 Ni-Zn-P 和 Ni-Re-P 合金

11.8.1　化学镀 Ni-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

在化学镀 Ni-P 合金镀液中加入适量的锌盐，就可得到锌的质量分数 7% ~15% 的 Ni-Zn-P 合金镀层。该镀层可用在形状复杂或有细螺纹的工件上，也可代替金属镉做牺牲性阳极。化学镀 Ni-Zn-P 镀层具有优良的耐蚀性、耐磨性、耐热性等性能。

如果同时加入铼酸盐如铼酸钾（$KReO_4$），就能得到 Ni-Zn-Re-P 四元合金镀层。化学镀 Ni-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-10 所示，其中配方 4 是化学镀 Ni-Zn-Re-P 四元合金工艺。

11.8.2　Ni-Re-P 合金镀层的特点是什么？

Ni-Re-P 合金镀层具有很高的熔点，例如铼含量为 46% （质量分数）的合金镀层，在 1700℃左右时才能熔化。铼很容易与镍一起还原，在镀液中加入中等浓度的铼酸盐，就能形成铼含量很高的 Ni-Re-P 合金镀层。同时，次磷酸盐的利用效率也很高，几乎达到 95%。铼本身既非化学还原反应的催化剂，也不是催化毒物，而是直接参与了化学沉积反应。

表 11-10　化学镀 Ni-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$			7	
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	35	37		30
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	15	7.5	1.5	1.5
	$KReO_4 \cdot 7H_2O$				1.5
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	10	10	10
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7$)	85	85	20	90
	NH_4Cl	50	50		50
	$NH_3 \cdot H_2O$	60mL			60mL
工艺条件	pH 值	8.8～9.2	9.0	8.2	8.2～9.0
	温度/℃	98	98	98	98
	锌的质量分数(%)	15	12	7	7,Re33,Ni55

11.8.3　化学镀 Ni-Re-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

化学镀 Ni-Re-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-11 所示。

表 11-11　化学镀 Ni-Re-P 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4
组分浓度/(g/L)	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	19.7	20	20	20
	铼酸铵(NH_4ReO_4)	0.86	0.134	1.34	8.1
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10.6	10.6	10.6	10.6
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	117.6	117.6	117.6	117.6
工艺条件	pH 值	9.0	9.0	9.0	9.0
	温度/℃	90	90	90	90
	镀层成分(质量分数)(%)	Re37.1 P10.0	Re24.2 P9.5	Re48.9 P5.1	Re72.2 P26.5

11.8.4　热处理对 Ni-Re-P 合金镀层电阻率和电阻温度系数有什么影响?

热处理温度对化学镀 Ni-Re-P 合金镀层电阻率的影响如图 11-37 所示。由图可知，随着热处理温度的升高，镀层的电阻率降低；随着镀层中铼含量的增加，其电阻率升高。当镀层中铼含量为 1.4%（质量分数）左右，热处理温度为 500℃时，其电阻率最小；再升高热处理温度，其电阻率又明显上升。图 11-38 所示为热处理温度对化学镀

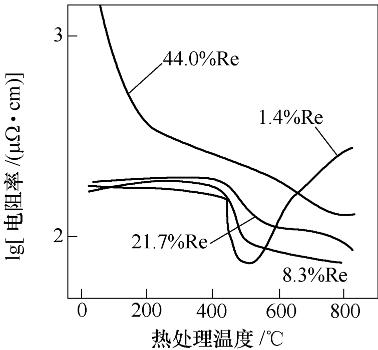


图 11-37　热处理温度对化学镀 Ni-Re-P 合金镀层电阻率的影响

注：图中百分数为质量分数。

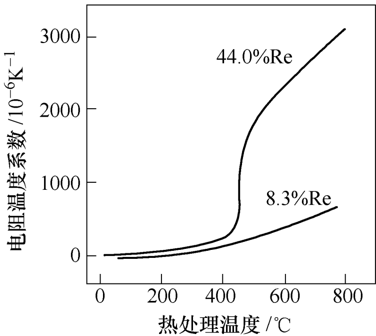


图 11-38　热处理温度对化学镀 Ni-Re-P 合金镀层电阻温度系数的影响

注：图中百分数为质量分数。

Ni-Re-P 合金镀层电阻温度系数的影响。由图可见，当热处理温度低于 400℃时，对镀层的电阻温度系数影响不大；当热处理温度超过 400℃时，镀层的电阻温度系数随温度的升高而增加。在相同温度下，镀层的电阻温度系数随磷含量的增加而增加，随铼含量的减少而增加。

11.9　化学镀 Ni-Pd-P 合金

11.9.1　化学镀 Ni-Pd-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

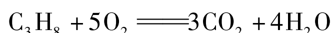
Ni-Pd-P 合金镀层通常用来作为催化反应的催化剂，化学镀 Ni-Pd-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-12 所示。

表 11-12　化学镀 Ni-Pd-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	$NiSO_4$	$PdCl_2$	NaH_2PO_2	$Na_3C_6H_5O_7$	$(NH_4)_2SO_4$	硫二甘醇酸	温度	pH 值（用氨水调）
数据	0.100mol/L	0.001mol/L	0.100mol/L	0.300mol/L	0.500mol/L	10mg/L	(50±2)℃	10

11.9.2　温度对化学镀 Ni-Pd-P 合金催化活性有什么影响？

通常用丙烷的氧化反应来评价 Ni-Pd-P 合金镀层的催化活性，其催化反应如下：



$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

图 11-39 所示为在没有催化条件下温度对丙烷反应率和 CO_2 生成率的影响。由图可见，随温度的升高，C_3H_8 的反应率以及 CO_2 的生成率都有所增加。

11.9.3　影响反应温度的因素有哪些？

图 11-40 所示为在 pH 值为 10 的镀液中，作为催化剂的 Ni-P 负载量从 1% 增加至 9% 时，该镀层与质量分数为 50% 的丙烷反应率和反应温度（$T_{1/2}$）的关系。由图可见，当 Ni-P 负载量为 2% 左右时镀层活性最高。在 Ni-Pd-P 合金镀层中不同的钯含量对 $T_{1/2}$ 的影响如图 11-41 所示。

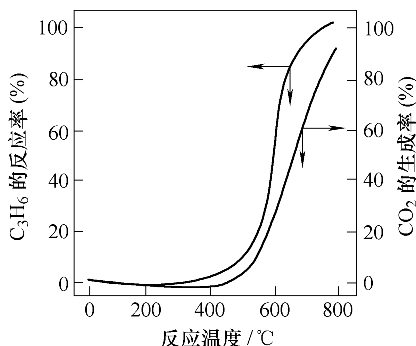


图 11-39　在没有催化条件下温度对丙烷的反应率和 CO_2 生成率的影响

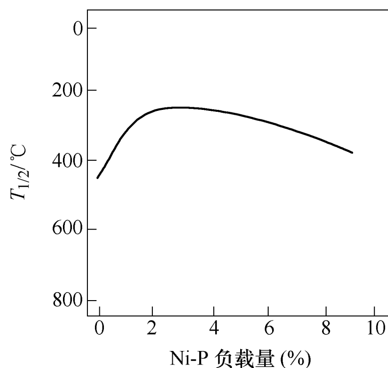


图 11-40　丙烷反应率为 50% 条件下的 Ni-P 负载量与反应温度（$T_{1/2}$）的关系

从图 11-41 可以看出，不含钯的合金镀层活性最高，而 Ni-Pd-P 合金镀层却随钯含量的增加活性也增加。

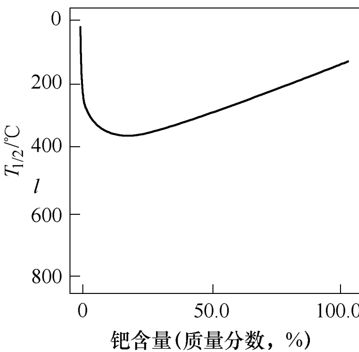


图 11-41　在 Ni-Pd-P 合金镀层中不同的钯含量对 $T_{1/2}$ 的影响

11.10　化学镀 Ni-P-B 合金

11.10.1　化学镀 Ni-P-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

化学镀 Ni-P 合金具有较好的耐蚀性和耐磨性，在汽车、机械、石化和纺织等行业得到广泛的应用。为了提高 Ni-P 合金的性能，在碱性条件下加入还原剂 $NaBH_4$ 得到 Ni-P-B 三元合金。与 Ni-P 二元合金相比，Ni-P-B 三元合金具有致密性好和孔隙率低等优点，同时，硬度、耐磨性、耐蚀性都得到提高，具有广泛的应用前景。其镀液配方及工艺条件如表 11-13 所示。由于镀液中加入了硼烷，使合金镀层中的磷含量有所降低。

表 11-13　化学镀 Ni-P-B 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	24		
	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$		84.3	30
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	26.5	16	20
	$NaBH_4$		0.567	0.2~1.0
	二甲基氨基硼烷$(CH_3)_2NHBH_3$	0.59~2.94		
	乙醇酸	30.4		
	添加剂①			10mL/L
	醋酸钠$(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$		10	
	甲酸(HCOOH)		27.6	20mL/L
工艺条件	pH 值	5.5±0.2		5.5~6.0
	温度/℃	70±1	80±1	70~82
	镀层成分(质量分数,%)	B 0.28~0.70 P 8~12		

① 添加剂为苯磺酸钠和氯化钾，含量为 0.6~0.8mg/L。

11.10.2　Ni-P-B 合金镀层的特性是什么?

Ni-P-B 合金镀层的结构是微晶和非晶相的混合体，其硬度随镀层中硼含量的增加而提高。镀层的耐蚀性也比 Ni-P 镀层好，在质量分数为 3.5% 的氯化钠和质量分数为 40% 氢氧化钠溶液中进行耐蚀性试验表明，Ni-P-B 合金镀层的耐蚀性比 Ni-P镀层有明显的提高，并且随合金镀层中硼含量的增加而提高。化学镀 Ni-P-B 合金在碱性介质、食品和有机介质中基本无腐蚀，特别在碱性介质中，耐蚀性相当好；Ni-P-B 合金在酸性介质中耐蚀性稍差，但在其他介质中，耐蚀性比 Ni-P 合金有较大提高。

Ni-P-B 合金镀层的特性与 Ni-P 镀层相比有了明显的改进，如硬度和耐蚀性都有了

较大的提高。Ni-P 镀层硬度为 480HV，而 Ni-P-B 合金镀层的硬度为 575～600HV，且耐磨性也提高了。Ni-P-B 合金镀液的稳定性也比 Ni-P 合金镀液要稳定。

11.11　化学镀 Ni-Fe-B 合金

11.11.1　化学镀 Ni-Fe-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

Ni-Fe-B 合金镀层具有优良的电磁性能，可以做磁记录元件和电子器件上的防扩散及腐蚀阻挡层。化学镀 Ni-Fe-B 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-14 所示。在配方 1 中用硼氢化钠做还原剂时，使用的温度低，沉积速率较慢，但合金镀层中铁含量较高。如在温度为 60℃时，其沉积速率仅为 3μm/h，镀层中铁的质量分数为 30%，硼的质量分数为 3%。若用二甲氨基硼烷做还原剂（配方 2 和配方 3），镀液的沉积速率随镀液中硫酸亚铁浓度增加而降低，这与亚铁离子的低催化活性有关。当镀液的 pH 值为 8 时，沉积速率最大，约为 5.9mg/(cm^2·h)。从 pH 值为 7.5 的镀液中得到的镀层铁含量为 19%（体积分数），镍含量为 74%（体积分数）。

表 11-14　化学镀 Ni-Fe-B 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	30	10
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10	30	3
	$NaBH_4$	1		
	二甲氨基硼烷[$(CH_3)_2NHBH_3$]		3	2
	柠檬酸钠		100	21
	酒石酸钾钠	40	60	
	氨基乙酸			4
	乙二胺	15		
	NaOH	40		
工艺条件	pH 值		8～9	8
	温度/℃	60	60	70
	镀速/(μm/h)	3		

11.11.2　Ni-Fe-B 合金镀层有什么特性？

Ni-Fe-B 合金膜层具有优异的焊接性和电磁特性，在用非活性树脂时能完全被锡包裹，许多液体焊剂（如铅-锡合金、银-铜合金和黄铜等）都能湿润；其优良的磁性能表现在还具有非磁致伸缩性，可以做磁记录元件和复杂电子器件上的扩散及腐蚀阻挡层。

镀层的厚度与其特性有密切的关系，镀层的厚度与其矫顽力成反比。厚度为 1μm 的镀层，矫顽力为 1114A/m（14Oe）；增加镀液中 $n(Fe^{2+})/n(Ni^{2+})$，同时降低 pH 值，可使镀层矫顽力降到 239～318A/m（3～4Oe）。

Ni-Fe-B 合金镀层的电阻率为 60～250μΩ·cm，当热处理 400℃1h 后，降为 30～100μΩ·cm。镀层的硬度与镀层的成分有关，通常硬度为 440～770HV，经 400℃热处理后，硬度增加至 1050～1100HV。镀层的张应力约为 315MPa。

11.12　化学镀 Ni-Sn-B 合金

11.12.1　化学镀 Ni-Sn-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

在化学镀 Ni-B 合金镀液中加入氯化锡或锡酸盐，可以得到锡的质量分数为 5% ~ 15% 的 Ni-Sn-B 合金镀层，而且能加快沉积速率，使镀液更加稳定，若与 Ni-Sn-P 相比，优点更为明显。化学镀 Ni-Sn-B 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-15 所示。

表 11-15　化学镀 Ni-Sn-B 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25	10 ~ 30	50 ~ 60
	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$		5 ~ 12	
	$SnCl_4$	8 ~ 30		
	Na_2SnO_3			20 ~ 30
	$NaBH_4$		0.6 ~ 1.6	1.6 ~ 2.0
	二甲氨基硼烷	3		
	柠檬酸钠	52		
	NH_4Cl	27		
	乙二胺($NH_2CH_2CH_2NH_2$)		80 ~ 170	70 ~ 80
	NaOH		30 ~ 45	15 ~ 30
工艺条件	pH 值	7.0		14
	温度/℃	90	90 ~ 95	95
	镀速/(μm/h)		12 ~ 14	20 ~ 36
	Sn 的质量分数(%)		5 ~ 10	15

11.12.2　pH 值对镀层成分有什么影响?

研究 Ni-Sn-B 合金沉积时，pH 值对镀层成分的影响如表 11-16 所示。

表 11-16　pH 值对镀层成分的影响

镀层成分	不同 pH 值下的组分质量分数(%)		
	pH = 5.0	pH = 7.0	pH = 9.0
Ni	87.7	91.1	94.8
Sn	8.9	6.2	3.5
B	3.4	2.7	1.7

11.12.3　四氯化锡的浓度对沉积速率有什么影响?

镀液中四氯化锡的浓度对沉积速率会产生影响，如图 11-42 所示。

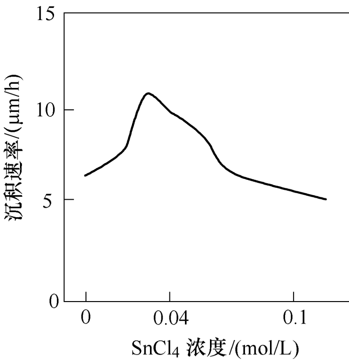


图 11-42　四氯化锡浓度对沉积速率的影响

11.12.4　四氯化锡浓度对镀层中锡、硼含量有什么影响?

镀液中四氯化锡的浓度对镀层中锡、硼含量的影响如图 11-43 所示。

11.12.5　锡的浓度对镀层结晶有什么影响?

锡的加入对镀层的结晶也有明显的影响，随着镀层中锡含量的增多，逐渐由非晶态向晶态转化，如图 11-44 所示。

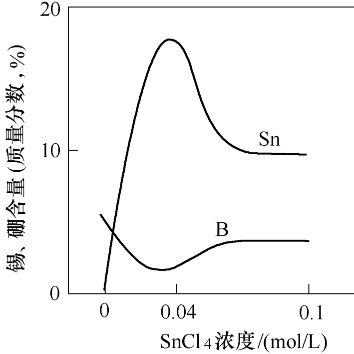


图 11-43　四氯化锡浓度对镀层中锡、硼含量的影响

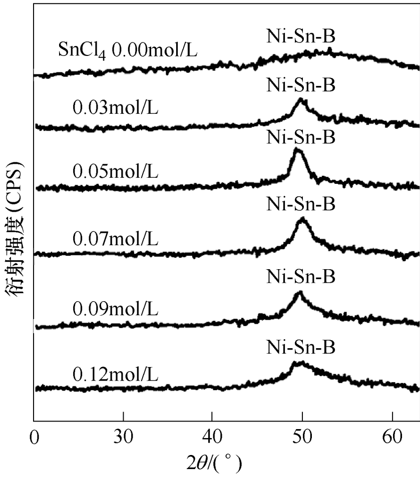


图 11-44　Ni-Sn-B 的 X 射线衍射图

11.13　化学镀 Ni-Co-B 合金

11.13.1　化学镀 Ni-Co-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

Ni-Co-B 合金的镀层具有良好的电磁特性，如较高的保磁力和角形比，已成功地用在电子元器件上。化学镀 Ni-Co-B 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-17 所示。

表 11-17　化学镀 Ni-Sn-B 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	10	20	15	45
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	45	20	15	5
	$NaBH_4$	1	0.5		
	二甲氨基硼烷[$(CH_3)_2NHBH_3$]				1
	二乙氨基硼烷[$(C_2H_5)_2NHBH_3$]			3.5	
	溴代四乙胺	45			
	NH_4Cl	12	5	5	
	NaAc			20	
	$Na_4B_4O_7$		2.5		
	$NH_3 \cdot H_2O$(25%)	160mL/L	160mL/L		160mL/L
工艺条件	pH 值			5	
	温度/℃	40～45	30～45	70	25～35

11.13.2　如何维持 Ni-Co-B 镀液的稳定性?

为了保持合金镀液的稳定，通常要在镀液中加入微量的稳定剂，如苯磺酸盐和重金属离子等，稳定效果不错，也可以加入硫化物做稳定剂，但加入后会影响镀层中 Ni 与

Co 的含量比。

表 11-17 中配方 3 使用二乙氨基硼烷做还原剂，它不溶于水，可先用 50mL 甲醇溶解后，再加入镀液中。得到的镀层中钴的质量分数比较高，可达 65% ~75% 。

11.14　化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金

11.14.1　化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-18 所示。在二元 Ni-B 合金镀液中加入适量的钨酸钠，可得到 Ni-W-B 三元合金镀层。Ni-W-B 合金层的电阻率随钨含量的增加而增大，随镀层厚度的增加而减少，因此，可作为优良的电阻性膜使用。

表 11-18　化学镀 Ni-Mo-B 和 Ni-W-B 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1Ni-Mo-B	2Ni-Mo-B	3Ni-W-B	4Ni-W-B
组分浓度/(g/L)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	30	30	30
	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.242 ~6.05	6.2	40	5 ~30
	K_2WO_4			1	1
	$NaBH_4$	0.6 ~1.4	1	15	30
	乙二胺($NH_2CH_2CH_2NH_2$)	50 ~70	60		
	酒石酸钾钠			40	40
	$K_2S_2O_5$				2 ~4
	NaOH	50	40	40	40
	稳定剂	微量			
工艺条件	pH 值	>13			13 ~14
	温度/℃	86 ±1	90	90	90 ~95
	镀速/(μm/h)			6	
	镀层成分(质量分数)(%)		Mo7.6 B6.6 ~7	W7　B3	

11.14.2　钼酸钠浓度对镀层硬度有什么影响?

镀液中钼酸钠含量增加时，镀层中硼含量降低；当钼酸钠含量由 0.42g/L 增至 6.04g/L 时，则镀层中硼的质量分数由 3.43% 降至 0.41% 。镀液中加入钼酸钠后，镀层的硬度变化比较明显，图 11-45 所示为镀液中钼酸钠浓度对镀层硬度的影响。由图可见，随钼酸钠浓度的增加，硬度迅速上升，在 0.604g/L 附近，硬度超过 1000HV，达到最大值；随后下降，高于 2.42g/L 后逐渐趋于稳定。

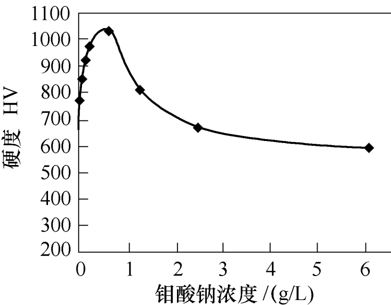


图 11-45　镀液中钼酸钠浓度对镀层硬度的影响

11.14.3　热处理对镀层硬度有什么影响?

热处理后镀层硬度与镀液中钼酸钠浓度的关系如图 11-46 所示。经 400℃ ×1h 热处理后，硬

度峰值仍然出现在钼酸钠浓度为 0.604g/L 处，此时硬度达到 1437.1HV；在小于该浓度区域，硬度有较大幅度的提高，而大于该浓度的区域，硬度提高幅度不大。

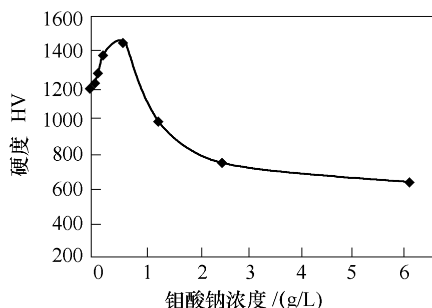


图 11-46　热处理后镀层硬度与镀液中钼酸钠浓度的关系

11.14.4　用二甲氨基硼烷做还原剂的镀液配方和工艺条件是什么？

在化学镀 Ni-Mo-B 合金镀液中有的不加入硼氢化钠，而加入二甲氨基硼烷做还原剂，如镀液主要成分为钼酸钠 12.1g/L 和二甲氨基硼烷 2.4g/L，pH 值为 7～9 时，镀速由 6μm/h 增至 8μm/h，随 pH 值增加而上升；镀层中钼含量也随 pH 值上升而增加，但镀层中镍和硼含量则下降。

在化学镀 Ni-W-B 合金镀液中也可用二甲氨基硼烷做还原剂，其镀液组成及工艺条件如下：$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 17～27g/L，$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 0.8～13g/L，柠檬酸钠 60g/L，H_3BO_3 30g/L，二甲氨基硼烷 3g/L，糖精钠盐 3g/L，pH 值为 7（NaOH 调），温度为 70℃。当维持两种主盐浓度之和为 0.1mol/L 时，沉积速率最大，约为 6μm/h。若主盐比变化，镀层成分也随之变化，钨含量最大时可达 50%（质量分数）。

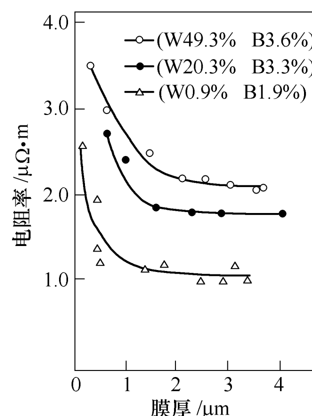


图 11-47　Ni-W-B 合金镀层厚度和组成与电阻率的关系

注：图中百分数为质量分数。

11.14.5　镀层厚度与电阻率有什么关系？

Ni-W-B 合金镀层厚度和组成与电阻率的关系如图 11-47 所示，镀层中钨含量高，则电阻率大；当镀层厚度小于 1μm 时，电阻率与厚度成反比，到一定厚度以后电阻率维持稳定。

11.15　化学镀 Co-Ni-P 和 Co-Ni-W-P 合金

11.15.1　化学镀 Co-Ni-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Co-Ni-P 合金镀层具有良好的矫顽力、较小的剩磁和较高的矩形比，以及优良的电磁转换特性，可用在高质量、高密度记忆元件上，它是一种新兴的磁记录材料。

化学镀 Co-Ni-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-19 所示。

11.15.2　影响 Co-Ni-P 合金镀层成分和沉积速率的主要因素是什么？

化学镀 Co-Ni-P 合金镀液中影响镀层成分和沉积速率的主要因素是 Ni^{2+} 与（Co^{2+} + Ni^{2+}）浓度比。镀层中钴含量随 Ni^{2+} 与（Co^{2+} + Ni^{2+}）浓度比增加而迅速下降，镍含量

则急剧上升，而磷上升比较缓慢，如图 11-48 所示。Ni^{2+} 与（Co^{2+} + Ni^{2+}）浓度比对沉积速率的影响如图 11-49 所示。当沉积开始时，随比值增大，沉积速率迅速上升，以后达到最大值，而后逐渐缓慢平稳。

表 11-19　化学镀 Co-Ni-P 合金的镀液配方及工艺条件

	配　方　号	1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	23	16.9			30
	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	9	11.2			39
	Co + Ni			14	7.5	
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	22	21.2		25	50
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	55			44	180
	酒石酸钾钠			106		
	苹果酸钠		72			50
	丁二酸钠		81			
	丙二酸钠		44			
	$(NH_4)_2SO_4$		13.2		60	
	H_3BO_3	30				
	$NH_3 \cdot H_2O$(调 pH)			(NaOH 调)		
	$N_2H_4 \cdot H_2O$			68		
	添加剂	$Ce_2O_3$0.4			2.6mL/L	
工艺条件	pH 值	8.5	8.6~9.3	12	9.0~9.5	10
	温度/℃	78	75~85	90	85	30

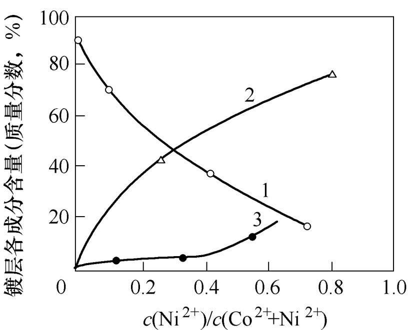


图 11-48　Ni^{2+} 与（Co^{2+} + Ni^{2+}）浓度比对镀层成分的影响

1—钴　2—镍　3—磷

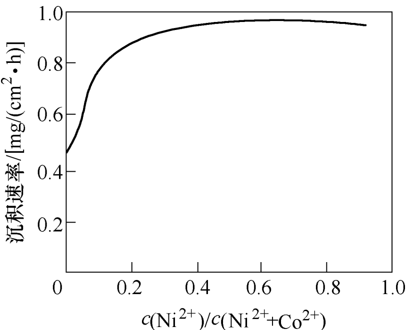


图 11-49　Ni^{2+} 与（Co^{2+} + Ni^{2+}）浓度比对沉积速率的影响

11.15.3　Co-Ni-P 合金镀层的磁性有什么特点？

Co-Ni-P 镀层在不同热处理条件下，组织结构改变时镀层的矫顽力（H_c）和矩形比（SQR）的变化趋势如图 11-50 所示。由图 11-50 可知，镀态下平行于镀层面方向的矫顽力和垂直于膜面方向的矫顽力分别为 2626.1A/m 和 7957.7A/m；小于 300℃热处理，矫顽力缓慢增大；大于 300℃热处理，则矫顽力迅速增大，在 500℃ ×1h 热处理时达到峰值，H_c = 45120.4A/m，垂直于膜面的矫顽力为 H_c = 63611.9A/m；然后，随温度升

高，矫顽力呈下降趋势。

镀态下，平行于层面方向的矩形比和垂直于 Co-Ni-P 层面方向的矩形比分别为 0.07 和 0.68。随热处理温度的升高，SQR 逐渐升高，当温度为 500℃时达到 0.92，随后则有所下降；SQR 则在一定的范围内变化，说明其对加热温度改变引起膜层组织结构的变化不太敏感。显然，Co-Ni-P 合金膜层存在磁的各向异性，易磁化方向趋于和膜层垂直，具有垂直磁记录特性。

11.15.4　影响 Co-Ni-P 合金镀层磁性能的因素有哪些？

合金膜层的矫顽力和矩形比与镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 有密切的关系，如图 11-51 所示。由图可见，随 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 的增大，平行于镀层的矫顽力和垂直于镀层的矫顽力，都呈下降趋势。平行于镀层的矩形比和垂直于镀层的矩形比，则随 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 的增大而逐渐增加。

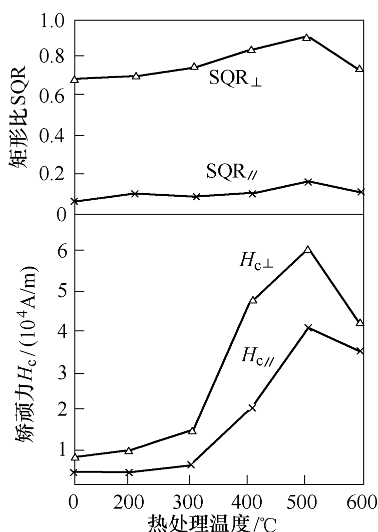


图 11-50　热处理温度与 Co-Ni-P 合金镀层矫顽力和矩形比的关系

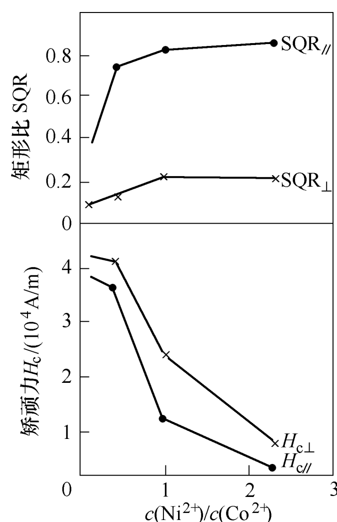


图 11-51　化学镀 Co-Ni-P 合金层的矫顽力和矩形比与 $c(Ni^{2+})/c(Co^{2+})$ 的关系

若加入少量金属杂质如铅、铜、铝（20～30mg/L）等，将使镀层的 H_c 稍有增加，加入锌在 1g/L 左右也是如此。但加入 50～100mg/L 的钼、铁、银等，则使 H_c 降低，如图 11-52 所示，镀液中杂质对磁性能的影响比较明显，所以为了获得性能稳定的镀层，必须严格控制使用化学药品的纯度。

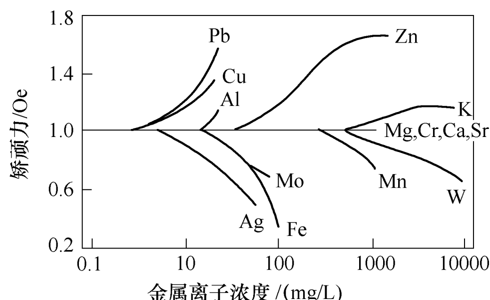


图 11-52　镀液中金属离子浓度对 Co-Ni-P 镀层矫顽力 H_c 的影响

注：1Oe = 79.5775A/m

11.15.5　Co-Ni-W-P 合金特点和镀液组成是什么？

在 Co-Ni-P 合金镀液中加入适量的

Na_2WO_4，可得到 Co-Ni-W-P 合金镀层，其磁性能要比 Co-Ni-P 和 Co-W-P 好得多。如果在镍-磷合金上再镀上一层 Co-Ni-W-P 合金，其矩形比明显提高。一般用在高密磁盘的镀层的成分（质量分数）是：Ni 24%，W 1.3%；矫顽力（H_c）达到 1.35×10^5A/m，矩形比 =0.5。化学镀 Co-Ni-W-P 合金镀液组成及工艺条件如下：

$CoSO_4\cdot7H_2O$ 0～28g/L，$NiSO_4\cdot7H_2O$ 0～28g/L，$Na_2WO_4\cdot H_2O$ 0～33g/L，$NaH_2PO_2\cdot H_2O$ 20g/L，$(NH_4)_2SO_4$ 66g/L，丙二酸钠 133g/L，葡萄糖 90g/L；pH 值为 9（$NH_3\cdot H_2O$ 调），工作温度为 85℃。

11.15.6　Co-Ni-W-P 镀层的沉积速率和磁性能的影响因素是什么？

当镀液中 $c(Ni^{2+})/c(Ni^{2+}+Co^{2+})$ 为 0.3 时，沉积速率趋于稳定，即使比值增加也不再上升。Na_2WO_4 在溶液中的浓度越大，沉积速率则越小，至 0.6mol/L 后趋于稳定。当 Na_2WO_4 浓度为 0.1mol/L 时所获得镀层组成（质量分数）为：Co 69%，Ni 23.2%，W 6.4%，P 1.4%。

Co-Ni-W-P 镀层的矫顽力和矩形比通常约为 5.57×10^4A/m 和 47.75A/m。Na_2WO_4 浓度为 0.02～0.04mol/L 时，矫顽力随浓度增加而降低；当 Na_2WO_4 浓度增至 0.04mol/L 后，在 3.98×10^4A/m 时持平；矩形比随 Na_2WO_4 浓度增加，从 0.7 降至 0.4 左右。

11.16　化学镀 Co-Fe-P 合金

11.16.1　Co-Fe-P 合金的特点和镀液组成是什么？

Co-P 合金镀液中加入一定量的铁盐和络合剂，在适宜的条件下就可沉积出 Co-Fe-P 合金镀层。该合金镀层也具有较好的电磁性能，镀层的矫顽力与合金中的铁含量有密切关系，通常随镀层中铁含量增加，矫顽力明显下降。由于合金镀液中有二价铁离子的存在，容易被氧化，从而使镀液的稳定性较差。有关化学镀 Co-Fe-P 合金的研究资料较少，一种化学镀 Co-Fe-P 镀液组成及工艺条件如下：

$CoSO_4\cdot7H_2O$ 25g/L，$FeSO_4\cdot7H_2O$ 5～20g/L，$NaH_2PO_2\cdot H_2O$ 40g/L，柠檬酸钠 30g/L，$(NH_4)_2SO_4$ 40g/L，pH 值为 8.1，工作温度为（80±1）℃，沉积速率为 10μm/h。

11.16.2　影响镀层成分和磁性能的因素有哪些？

镀液中 $c(Fe^{2+})/c(Co^{2+}+Fe^{2+})$ 对镀层的成分影响很大，当比值大于 0.2 时，镀层中铁含量急剧上升，至 0.35 以后，上升速率减缓。镀层中铁含量对矫顽力的影响较大，当铁含量低于 10%（质量分数）时，矫顽力随铁含量增加而急剧下降；当铁含量大于 10%（质量分数）以后，矫顽力逐渐趋于平稳。镀层的厚度对矫顽力的影响是：厚度增加，矫顽力减小，如表 11-20 所示。

表 11-20　Co-Fe-P 合金镀层成分、膜厚与磁性的关系

铁含量(质量分数,%)	磷含量(质量分数,%)	矫顽力 H_c/Oe	饱和磁感应强度 $B_m/10^{-4}$T	膜厚/nm
1～5	4	600～1480	110	50～1000
6～40	0.3～3.7	5～150	125～189	50～1000

注：1Oe =79.5775A/m。

11.17 化学镀 Co-Zn-P 合金

11.17.1 化学镀 Co-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

在 Co-P 合金镀液中加入氯化锌或硫酸锌以及络合剂柠檬酸盐，就可得到 Co-Zn-P 合金镀层，该镀层具有优异的电磁性能。其工艺如下：以 $ZnSO_4$ 镀液为例，镀液的沉积速率和 pH 值与 $ZnSO_4$ 浓度有密切的关系，当 pH 值为 7.8～8.0 时，沉积速率随锌酸盐浓度增加而下降，至 1.5g/L 趋于稳定。pH 值再增加，锌酸盐浓度对沉积速率影响不大，化学镀 Co-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-21 所示。

表 11-21 化学镀 Co-Zn-P 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2
组分浓度/(g/L)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	7.5	
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$		2.8
	$ZnCl_2$	1	
	$ZnSO_4$		1.6～3.2
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	3.5	2
	柠檬酸或柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	20	(9.0)
	NH_4Cl	12.5	
	H_3BO_3		3.2
	KCNS	0～0.02	
工艺条件	pH 值	8.2	8.5～10(NaOH 调)
	温度/℃	80	92

11.17.2 影响镀层成分和磁性能的因素有哪些?

合金镀层中锌含量随锌酸盐浓度增加而上升，磷含量则随锌酸盐浓度增加而降低，当 pH 值高时更明显。另外，pH 值也对镀层外观质量影响比较明显，只有 pH 值≥9 时，镀层的晶粒尺寸均匀，外观平滑。

如图 11-53 所示，当 pH 值为 7.5 时，矫顽力与锌盐浓度无关；pH 值为 8.0，矫顽力随锌盐浓度增加而上升，以后逐渐平稳；在更高 pH 时有一峰值为 1080Oe，以后则急剧下降。

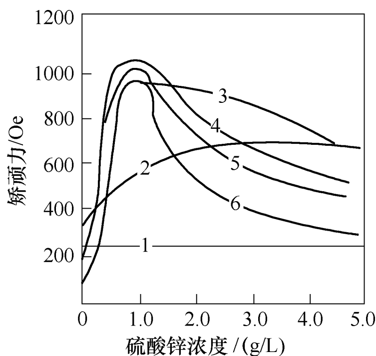


图 11-53 Co-Zn-P 镀层矫顽力与镀液中锌盐浓度及 pH 值关系
1—pH 值为 7.5 2—pH 值为 8.0
3—pH 值为 8.5 4—pH 值为 9.0
5—pH 值为 9.5 6—pH 值为 10.0

11.17.3 Co-Zn-P 合金镀层磁性能的特征是什么?

Co-Zn-P 和 Co-P 镀层厚度与矫顽力的关系如图 11-54 所示，当 pH 值为 7.5 时，Co-Zn-P 和 Co-P 镀层厚度与矫顽力关系的变化相同，均随镀层厚度增加而降低。当 pH 值增至 9.0，Co-P 镀层厚度与矫顽力无关；Co-Zn-P 镀层则不相同，若镀层很薄，仅为 0.1μm 时，矫顽力随厚度增加而增大，至 0.6μm 矫顽力高达 1000Oe 后趋于平稳，这是 Co-Zn-P 合金镀层磁性能的特征。

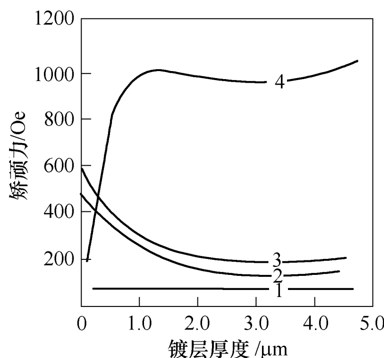


图 11-54　Co-Zn-P 和 Co-P 镀层厚度与矫顽力的关系

1—Co-P，pH 值为 9.0　2—Co-P，pH 值为 7.5　3—Co-Zn-P，pH 值为 7.5　4—Co-Zn-P，pH 值为 9.0

注：1Oe = 79.5775A/m。

11.18　化学镀 Co-W-P 合金

11.18.1　Co-W-P 合金镀层的特点和镀液配方是什么?

Co-W-P 合金镀层的特点是在不改变剩磁条件下提高矫顽力。Co-W-P 合金镀液通常有两种类型，一种是氨碱类，另一种是强碱类，络合剂有柠檬酸盐和酒石酸盐，其镀液配方及工艺条件如表 11-22 所示。

表 11-22　化学镀 Co-W-P 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4	5
组分浓度 (g/L)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$					30
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	14	14	14	14	
	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	10 ~ 50	10 ~ 50	10 ~ 50	10 ~ 50	30
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	21	21	21	21	20
	柠檬酸钠($Na_3C_5H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	59		60		60
	酒石酸钾钠		140		140	
	$(NH_4)_4SO_4$	66	66			
	NH_4Cl					50
	H_3BO_3			30	31	
	$NH_3 \cdot H_2O$(25%)					60mL/L
工艺条件	pH 值	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8.9
	温度/℃	90 ~ 95	90 ~ 95	80 ~ 90	80 ~ 90	95

11.18.2　影响镀层成分的因素是什么?

合金镀液中 Na_2WO_4 浓度变化，影响镀层中成分的变化。若 Na_2WO_4 浓度增加，则镀层中钨含量升高。根据表 11-22 配方 1 和配方 2 可得到镀层成分（质量分数）为 Co 87%，W 9%，P 4%，且沉积速率较快。但随 Na_2WO_4 浓度增加，沉积速率有所降低。

11.19　化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金

11.19.1　化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金的镀液配方和工艺条件是什么?

在含有钴盐和次磷酸钠的溶液中加入钼酸盐、铜盐或铼酸盐以后，即可沉积出 Co-

Mo-P、Co-Cu-P 或 Co-Re-P 等三元合金，其镀液配方及工艺条件工艺如表 11-23 所示。

表 11-23 化学镀 Co-Mo-P、Co-Cu-P 和 Co-Re-P 合金的镀液配方及工艺条件

化学镀合金类型		Co-Mo-P	Co-Mo-P	Co-Cu-P	Co-Re-P
组分浓度/(g/L)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$		20~30		30
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	22		20	
	$(NH_4)_2MoO_4$		0.04~0.4		
	Na_2MoO_4	0.2~0.6			
	$CuSO_4$			0.5~1.2	
	$KReO_4$				0.8
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	21	15~20	20	20
	柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)		80~100	50	80
	酒石酸钾钠($NaKC_4H_4O_6$)	106			
	NH_4Cl		40~50	40	50
	$(NH_4)_2SO_4$	77			
	$NH_3 \cdot H_2O$(25%)			35	60
工艺条件	pH 值	9.5	9.0~9.5	8.9~9.1	8~9
	温度/℃	80	85~90	90	95
	沉积速率/(μm/h)		5	5	
	镀层成分(质量分数,%)		Mo1,P3	Cu23,P2~3	Re30,P2

11.19.2 含磷等的钴基二元合金的应用有哪些?

含磷等的钴基二元合金具有很好的磁性能，已广泛应用于电子计算机中的磁记录材料和元器件。近年来，由于对镀层的要求多样化，改善其合金特性也越来越受到人们的重视，如化学镀三元钴合金，因为其比化学镀二元合金具有更优异和更特殊的使用功能，从而使这一技术显示出更为广阔的应用前景。通过合金化的方法，能调整和改变材料的微观结构，从而改善其物理化学性能，获得一些新的特性。钢铁表面化学镀 Co-P 合金镀件具有较高的硬度、耐蚀性、耐磨性，化学镀 Co-Cu-P 合金是以化学镀 Co-P 为基础，通过加入铜离子化学沉积 Co-Cu-P 三元合金。由于铜的加入，合金的电导率提高，即有良好的导电性，并有极低的残磁性，因此，可用于金属材料的表面防护、磁盘磁记忆底层及电磁屏蔽层等。

11.20 化学镀 Fe-B 基多元合金

11.20.1 Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么?

以二价铁盐为主盐、次磷酸盐为还原剂、酒石酸盐为络合剂的碱性溶液中，可以沉积出 Fe-P 合金镀层。其镀液配方及工艺条件如下：

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 10g/L，$KNaC_4H_4O_6$ 50~70g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 40~60g/L，pH 值为 12（以 NaOH 调)，添加剂少量，工作温度为 80℃。以铜片为基体，与铝片构成金属偶。在以上工艺条件下，可得到镀液稳定、沉积速率较快、镀层质量较好的 Fe-P 合金镀层。

硫酸亚铁铵是镀液的主盐，当二价铁离子浓度较低时，沉积速率较低；浓度增大，则沉积速率逐渐增加。

次磷酸钠为还原剂，也提供了合金镀层中的磷成分。当还原剂浓度较低时，由于还原能力较弱，沉积速率缓慢；随着还原剂浓度的提高，沉积速率加快；当浓度超过 60g/L 时，沉积速率反而有所下降，且镀液稳定性降低。

酒石酸钾钠是铁离子的络合剂，当其镀液含量在 50～70g/L 时，沉积速率较高。若含量较低，镀液稳定性差，沉积速率也不高；含量太高，又会阻碍金属离子的还原，从而使沉积速率下降。

镀液的 pH 值是化学沉积过程能否顺利进行的关键。当 pH 值低于 8 时，不能发生沉积反应；随着 pH 值的增加，沉积反应加快，但镀液的稳定性下降。

11.20.2　Fe-Sn-B 合金的镀液配方和镀层特性是什么？

以亚铁盐和锡酸盐为主盐、硼氢化钾为还原剂的镀液，在碱性溶液中可沉积出 Fe-Sn-B 合金镀层。其镀液配方及工艺条件如下：

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 20g/L，$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ 7g/L，KBH_4 2g/L，$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 90g/L，NaOH 20g/L，工作温度为 40℃。施加 Cu-Al 电偶，以增加化学镀效应。

合金镀层在碱性溶液中耐蚀性很好，优于不锈钢，但在酸性溶液中不好。合金镀层成分存在偏析，但宏观表面比较均匀，没有孔隙等缺点，镀层在硼氢化钾浓度为 8～20g/L 时呈非晶态，其相应的硼含量为（体积分数）为 12.1%～27.6%。

11.20.3　Fe-Ni-P-B 合金的镀液配方和工艺条件是什么？

Fe-Ni-P-B 合金是一种优质的软磁材料，并有很高的硬度和很强的耐蚀性，已大量应用于计算机、电子、化工及航天航空等领域。

在硫酸亚铁、硫酸镍、次磷酸钠、硼氢化钾和酒石酸钾钠等的镀液中，可沉积出 Fe-Ni-P-B 合金镀层。其镀液配方及工艺条件如下：

$FeSO_4$ 15g/L，$NiSO_4$ 7.5g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 33g/L，KBH_4 1.4g/L，$KNaC_4H_4O_6$ 60g/L，H_3BO_3 5g/L，$C_{12}H_{22}O_{11}$ 2g/L，pH 值为 11（用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调），工作温度为 78℃。

11.20.4　影响沉积速率及镀层成分和结构的因素有哪些影响？

（1）KBH_4 浓度的影响　镀液中 KBH_4 浓度升高，沉积速率增加。当 KBH_4 浓度升高至 1.4g/L 时，沉积速率达到最大值；之后随 KBH_4 浓度升高，沉积速率沉速下降。另外，随 KBH_4 浓度升高，磷含量基本不变，但铁含量有所下降，硼含量上升。X 射线衍射表明：当 KBH_4 浓度在 0～1.4g/L 时为非晶态，超过 1.5g/L 开始晶化。少量 B 的存在，有利于非晶态结构的形成。

（2）$n(FeSO_4)/n(FeSO_4+NiSO_4)$ 比值的影响　当比值增加时，沉积速率先增加后减少，比值为 0.5 时，沉积速率最大。X 射线衍射表明：比值小于 0.3 或大于 0.8 时为晶态结构，0.3～0.8 间为非晶态。

（3）NaH_2PO_2 浓度的影响　随 NaH_2PO_2 浓度升高，沉积速率先增加后减小，当达到浓度为 38g/L 时，沉积速率最大。X 射线衍射表明：NaH_2PO_2 浓度低于 18g/L 时为非晶迹象，当浓度为 23～38g/L 时为非晶态，大于 43g/L 为典型晶态。

（4）pH 值的影响　当 pH 值上升，则沉积速率下降。pH 值为 12 时，镀层为非

晶态。

11.20.5　Fe-Mo-B 和 Fe-W-B 合金的特性是什么？

Fe-Mo-B 和 Fe-W-B 合金镀层都具有较强的耐蚀性。在化学镀 Fe-B 合金镀液的基础上加入适量的钼酸盐，即可得到 Fe-Mo-B 合金镀层；若加入适量的钨酸盐，就可得到 Fe-W-B 合金镀层。

Fe-Mo-B 合金镀层为非晶态，其耐蚀性随钼含量增加而提高。耐碱腐蚀性最强，其次是盐，在酸中耐酸性最差。Fe-W-B 镀层的耐蚀性受硼含量影响较大，在硼含量为 6%（质量分数）左右时最佳。镀层中硼含量增加，有利于合金的耐蚀性的提高。非晶态 Fe-Mo-B 合金镀层的耐蚀性优于 Fe-W-B 镀层。

11.20.6　Fe-W-Mo-B 合金的镀液配方和镀层特点是什么？

化学镀 Fe-W-Mo-B 合金镀层的镀液配方及工艺条件如下：

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 20g/L，$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 90g/L，$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 40g/L，$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 40g/L，NaOH 20g/L，KBH_4 6～12g/L，工作温度为 60℃，镀层厚度为 1～3μm。化学镀过程中施加 Cu-Al 金属偶，产生电沉积作用，以便增强化学镀效应。

Fe-W-Mo-B 合金镀层的表面形貌平滑、光亮、结晶致密均匀，无宏观裂纹和空洞。在硼含量为 9.8%～27.3%（体积分数）时合金镀层为非晶态。其晶化过程分两步进行：退火温度低于 400℃时，晶化相为 α-Fe，Fe_3B 和（Mo，W）$_2$B；较高温度时，析出 Fe_2B，（Mo，W）B 和 Fe_2（Mo，W）相。

11.21　化学镀 Cr-P、Fe-P 和 Ag-W 二元合金

11.21.1　化学镀 Cr-P 和 Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Cr-P 和 Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 11-24 所示。

表 11-24　化学镀 Cr-P 和 Fe-P 合金的镀液配方及工艺条件

化学镀合金类型		Cr-P 合金	Fe-P 合金
组分浓度/(g/L)	氟化铬	15	
	硫酸亚铁		30
	次磷酸钠	7.5	10
	柠檬酸钠	7.5	
	酒石酸钾钠		50
	氯化铬	1	
工艺条件	pH 值	8～10	8～10
	工作温度/℃	70～98	77～98

11.21.2　化学镀 Ag-W 合金的镀液配方和工艺条件是什么？

以 $AgNO_3$ 和 Na_2WO_4 为主盐、水合肼（$N_2H_2 \cdot H_2O$）为还原剂、氨和醋酸为络合剂的溶液中，在一定的工艺条件下就可得到 Ag-W 合金的薄镀层。其镀液配方及工艺条件如下：

$AgNO_3$ 0.03mol/L，Na_2WO_4 0.006～0.03mol/L，$N_2H_2 \cdot H_2O$ 0.1mol/L，CH_3COOH

0.5mol/L，$NH_3 \cdot H_2O$ 1.22mol/L，添加剂微量，pH 值为 10.0～10.6，工作温度室温。

在硅上可以沉积出 Ag-W 合金薄膜，其厚度可达 20～300nm，膜中钨的体积分数大于 3.2%。该膜具有很高的反射率和在空气中的高温稳定性（200℃），膜厚在 200nm 时，还具有良好的光学和机械特性。Ag-W 合金膜 200nm 的电阻率为 2μΩ·cm，膜厚小于 120nm 时，其电阻率为 10～20μΩ·cm。该合金膜可以大量用在微电子器件上。

11.22　化学镀其他二元合金

11.22.1　化学镀贵金属与硼合金的镀液配方及工艺条件是什么？

贵金属主要包括金、银、铟以及铜（贵金属是指电极电位较正金属而言），它们和硼形成的合金都具有良好的焊接性，在电子工业上得到大量的应用。化学镀贵金属与硼合金的镀液组成及工艺条件如表 11-25 所示。

表 11-25　化学镀贵金属与硼镀液的配方及工艺条件

化学镀合金类型		Au-B	Ag-B	In-B	Cu-B
组分浓度/(g/L)	$KAu(CN)_2$	5.8			
	$NaAg(CN)_2$		1.83		
	硫酸铟[$In_2(SO_4)_3$]			3.6	
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$				2
	KBH_4	21.6			
	$NaBH_4$			2	
	二甲氨基硼烷(DMAB)		2		4
	KCN	13			
	NaCN		1		
	乙二胺四乙酸二钠(EDTA·2Na)			7	6
	三乙醇胺[$N(CH_2CH_2OH)_3$]			3～4.5	
	KOH	11.2			
	NaOH		0.75		
	$NH_3 \cdot H_2O$(28%)				50mL/L
	硫脲[$CS(NH_2)_2$]		0～0.25		
工艺条件	pH 值			9.5	
	工作温度/℃	75	55～65	80	60
	沉积速率/(μm/h)	0.7	2.5～6.0		2.3

11.22.2　化学镀 Sn-Pb 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡-铅合金的镀液配方及工艺条件如表 11-26 所示。

表 11-26　以 $TiCl_3$ 为还原剂的化学镀锡铅合金的镀液配方及工艺条件

配方及工艺条件	数据	配方及工艺条件	数据
氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)	16g/L	氨三乙酸[$N(CH_2COOH)_3$]	19g/L
氯化铅($PbCl_2$)	0.27g/L	三氯化钛($TiCl_3$)	6g/L
乙二胺四乙酸二钠($Na_2EDTA \cdot 2H_2O$)	25g/L	pH 值	7
柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	70g/L	温度	60℃

11.22.3 如何配制 Sn-Pb 合金镀液？

1）将 $SnCl_2$ 用水溶解。

2）将 $PbCl_2$ 用水调成糊状。

3）将 EDTA、NTA、柠檬酸钠分别用水溶解。

4）将糊状 $PbCl_2$ 缓慢加入到 EDTA 溶液中进行络合溶解。

5）将 1）、4）和柠檬酸钠、NTA 溶液混合一起，并搅拌均匀。

6）将 $TiCl_3$ 用水或 HCl 溶解。

7）将 6）溶液加入 5）溶液中，并搅拌均匀，稀释至规定体积。

8）用质量分数为 20% 的 Na_2CO_3 溶液调整 pH 值为 7。

9）加温至 60℃。

11.22.4 pH 值对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量有什么影响？

化学镀 4.5min 后，pH 值对 Sn-Pb 合金镀层厚度及 Pb 含量的影响如图 11-55 所示。由图可见，当 pH 值升高，则镀层厚度及铅含量显著增大。pH 值为 5～7.5 时镀液是稳定的，pH 值升至 8.0 以上后，镀液开始分解，并有微小的粉末生成。pH 值最佳值为 6.5～7.5。

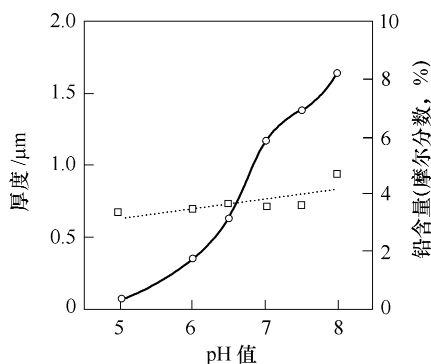


图 11-55 pH 值对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量的影响

11.22.5 沉积时间对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量有什么影响？

化学镀 90min 后，沉积时间对 Sn-Pb 合金镀层厚度及 Pb 含量的影响如图 11-56 所示。镀液在经 45min 反应后，镀层几乎不会再加厚，此时如添加 $TiCl_3$ 或更新镀液，镀层厚度及含铅量才会继续增加。

11.22.6 Sn-Pb 合金镀液中 $PbCl_2$ 浓度与镀层厚度及铅含量的关系是什么？

Sn-Pb 合金镀液中 $PbCl_2$ 浓度与镀层厚度及铅含量的关系如图 11-57 所示。

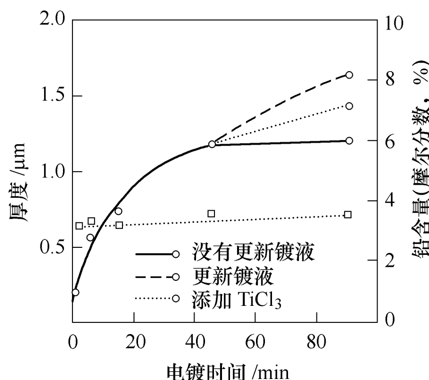


图 11-56 沉积时间对 Sn-Pb 合金镀层厚度及铅含量的影响

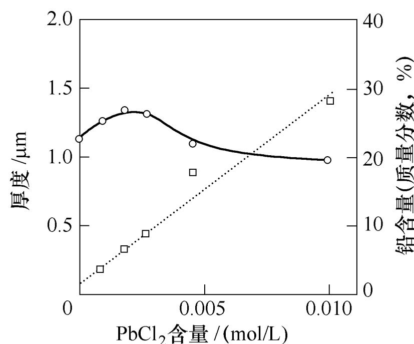


图 11-57 Sn-Pb 合金镀液中 $PbCl_2$ 浓度与镀层厚度及铅含量的关系

11.22.7　化学镀 Sn-Bi 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

在含有 Sn^{2+} 和 Bi^{2+} 的可溶性盐、络合剂、还原剂和有机酸或无机酸等配方的镀液中可沉积出 Sn-Bi 合金镀层，其镀液配方及工艺条件如表 11-27 所示。

表 11-27　化学镀 Sn-Bi 合金的镀液配方及工艺条件

配　方　号		1	2	3	4	5
组分浓度/(g/L)	$Sn(CH_3SO_3)_2$(以 Sn^{2+} 计)	50	30		40	30
	对苯酚磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)			40		
	$Bi(CH_3SO_3)_2$(以 Sn^{2+} 计)	8	12		5	
	$BiCl_3$			3		
	Bi_2O_3					15
	2-羟基-1-磺酸		75			
	硫脲	120	100	75		
	丙烯基硫脲				105	
	乙基硫脲					95
	二乙三胺五乙酸				30	
	甲烷磺酸				80	
	丁烷磺酸					80
	二甲基硫脲				120	120
	EDTA	30				
	NTA		20			
	H_3PO_3	30		30		
	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$		20			
	$Ca(H_2PO_2)_2$				30	30
	聚氧乙烯二丁基萘酚				15	
	聚氧乙烯-亚麻酸铵					12
	十四烷基二甲胺乙酸甜菜碱	6	8	7		
工艺条件	工作温度/℃	50～70	50～70	50～70		
	pH 值(NaOH 调)				2	2

11.22.8　Sn-Bi 合金镀层的特性是什么？

化学镀 Sn-Bi 合金镀层外观和结合力良好，合金镀层组成适宜。镀液具有良好的高温稳定性，可在 60～70℃下连续电镀 200～300h。合金镀液采用硫脲类化合物和胺类化合物作为络合剂时，能较容易地调整合金镀层成分比，镀层成分比几乎接近镀液浓度比。Sn-Bi 合金镀层的特性如表 11-28 所示。

表 11-28　Sn-Bi 合金镀层的特性

配　方　号	镀层厚度/μm	Bi 的质量分数(%)	
		镀液中	镀层中
配方 1	2.43	13.8	33.5
配方 2	3.00	28.6	40.0
配方 3	0.85	7.6	8.5

注：表中配方号对应表 11-27 中配方。

11.22.9　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金的镀液由金属盐、络合剂、还原剂以及酸等组成。锡盐

有甲基磺酸锡、乙基磺酸锡和丙基磺酸锡等有机磺酸盐；铟盐和锑盐有甲磺酸盐、酒石酸盐和硫酸盐及氯化物等；络合剂有硫脲及其衍生物等；还原剂有次磷酸盐、亚磷酸盐、肼类和硼烷等；稳定剂有烷基磺酸、芳香族磺酸和羧酸等有机酸以及盐酸和硫酸等无机酸。其镀液配方及工艺条件如表 11-29 所示。

表 11-29　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金的镀液配方及工艺条件

配方号		1	2	3	4
组分浓度/(g/L)	$Sn(CH_3SO_3)_2$(以 Sn^{2+} 计)			20	
	乙烷磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)	30			
	1-羟丙基-2-磺酸锡(以 Sn^{2+})		15		
	对苯酚磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)				8
	In_2O_3(以 In^{3+} 计)	20			
	$In(CH_3SO_3)_3$(以 In^{3+} 计)		50		
	酒石酸锑(以 Sb^{3+} 计)			20	50
	乙烷磺酸	70	70		
	2-萘酚磺酸			55	
	酒石酸			50	
	二甲苯磺酸				80
	乙酸				15
	丙烯基硫脲	150			
	硫脲		150		
	2-苯基硫脲			140	140
	盐酸肼	65			
	KH_2PO_2		65	55	55
	聚氧乙烯衍生物	15	10	10	10
工艺条件	pH 值(NaOH 调)	2	2	2	2
	工作温度/℃	65	65	65	65

11.22.10　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金镀层的特性是什么?

化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金镀层的特性如表 11-30 所示，其中施镀条件为：以铜为基体，工作温度为 65℃，化学镀 10min。

表 11-30　化学镀 Sn-In 和 Sn-Sb 合金镀层的特性

合金类型	合金成分质量分数(%)	镀层厚度/μm	沉积速率/(μm/15min)	结合力	耐蚀性①
Sn-In	3.3	1.00	>5	优良	良
Sn-In	32.6	1.50	>5	良	良
Sn-Sb	4.5	0.65	>5	优良	良
Sn-Sb	41.2	0.88	>5	良	良

① 结合力和耐蚀性是与锡镀层比较而言，良表示与锡镀层相同。

第 12 章　复合化学镀

12.1　复合化学镀原理

12.1.1　复合化学镀的原理是什么？

复合化学镀与电镀复合镀不同，工件在镀液中并不作为阴极，在工件表面同时发生着镍离子的还原及次磷酸的氧化过程，工件表面所处的电位是以上两个氧化还原反应同时发生的混合电位。这一电位的值处在镍的还原电位和次磷酸氧化的电位之间，一般为 −0.25 ~ −0.5V。因而将粒子进行荷正电处理会增加它的共沉积量，但不会像电镀过程那样明显。在对复合粒子进行镀前预处理的时候也可以考虑借鉴复合电镀的方法。增加其共沉积量的方法是：将粒子在酸溶液中进行浸泡或使其表面和阳离子表面活性剂发生吸附。由于不存在电极与粒子的较强的静电场作用，和电镀相比，复合化学镀层中的粒子的复合量相对要少。图 12-1 所示为化学镀与电镀过程中，复合镀镀液中粒子浓度与镀层中粒子含量的关系。

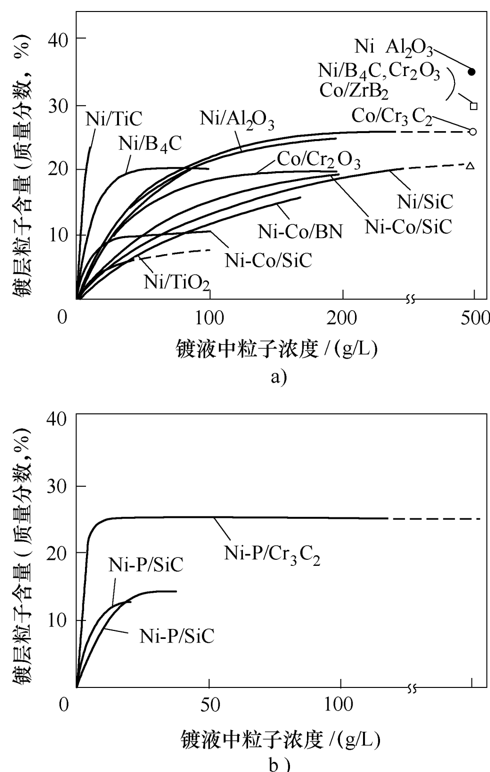


图 12-1　复合镀镀液中粒子浓度与镀层粒子含量关系

a）电镀　b）化学镀

在镀液中第二相的粒子所受的力分为 4 种，如图 12-2 所示。粒子就是在这 4 种力的作用下向工件表面运动，而后吸附在工件表面，最终与镀层共沉积成金属基复合镀层的。Guglielmi 的两段吸附理论对这一过程进行解释的内容如图 12-3 所示。

在吸附的第一阶段，粒子在工件表面以很高的覆盖率，按照物理吸附的方式形成一层很弱的吸附层。在吸附的第二阶段，由于工件的表面同时发生着镍离子的还原与次磷酸的氧化过程，导致表面具有很高的能量，同时处于一个很弱的负的混合电位状态。反应过程中有大量的气体析出，那些由弱的物理吸附方式吸附在工件表面上的粒子，其中的很大一部分受气体的扰动作用，会发生

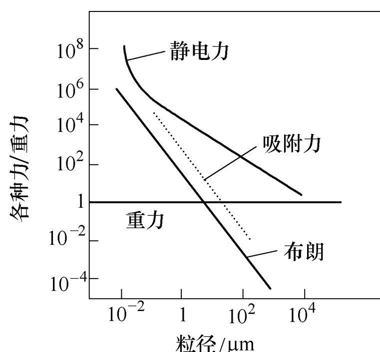


图 12-2　在镀液中第二相的粒子所受的力

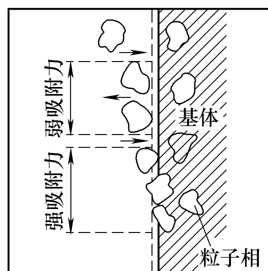


图 12-3　Guglielmi 的两段吸附理论

脱附。那些吸附作用较强的粒子能够由弱的物理吸附转化为含很弱的静电吸附在内的较强的混合吸附。

12. 1. 2　复合化学镀的实验室装置是什么?

在实验室的研究工作中主要采用的复合化学镀装置如图 12-4 所示。

12. 1. 3　纳米复合镀层与普通镀层有什么区别?

纳米复合镀层与普通金属镀层相比，许多性能都得到了较大的提高，如硬度、耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化性以及光催化性等，其原因从镀层结构上来说主要有以下两点。

1）细微粒子的弥散强化作用。大量纳米量级的粒子均匀弥散分布于基质金属中，使复合镀层具有多相结构。

2）基质金属的晶粒细化现象引起。纳米粒子与金属共沉积的过程中，纳米粒子的存在将影响基质金属的结晶过程，导致基质金属的晶粒大大细化，甚至可能使基质金属的晶粒小到纳米尺度而成为纳米晶。

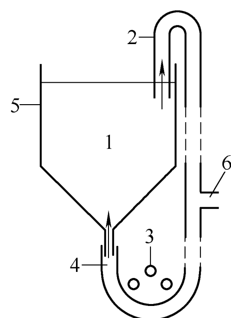


图 12-4　复合镀的实验室装置

1—镀液　2—循环管路　3—泵　4—吸液出口　5—圆锥形槽　6—空气入口

将纳米粒子引入金属镀层中，赋予金属镀层以及纳米粒子独特的物理及化学性能的纳米复合镀技术，是将复合镀技术和纳米材料技术完美结合的结果，是复合镀技术发展进程中的一次质的飞跃。

12. 1. 4　纳米颗粒尺寸和种类对纳米复合镀层有什么影响?

纳米颗粒的尺寸一般为 1～100nm，纳米粒子能明显阻碍基体金属晶化过程中晶粒的长大，从而使粒子在基体为 Ni-P 的合金中，表现出良好的弥散强化效应。由于纳米粒子的纳米尺寸产生了作用，使得纳米复合镀层在高温下的硬度大大提高。研究发现，在镍镀液中加入纳米 SiC 和 Al_2O_3，可以大幅度提高镀层的硬度和耐磨性，纳米颗粒主要分布在镀层缺陷处和镀层镍晶粒处。纳米颗粒的种类较多，加入不同的纳米粒子可得到不同性能的镀层，常用的纳米粒子有：SiC、MoS_2、CeO_2、TiO_2、Al_2O_3、PTFE 等。

12.1.5　纳米颗粒分散状态对纳米复合镀层有什么影响?

由于纳米颗粒具有极大的比表面积和较高的比表面能，在复合镀层的制备和处理过程中极易发生颗粒团聚，导致粒径变大，使其复合镀层的性能达不到想要得到的效果。为保证获得高质量的复合镀层，将纳米颗粒分散在介质中，制成低黏度、高稳定性的悬浮体系尤为重要。纳米颗粒在复合镀液中是否能均匀稳定的分散，主要看纳米粒子间是否存在防止其团聚的作用力。纳米粒子的稳定一般由以下三种稳定机制决定：空间位阻稳定机制、静电稳定机制、空缺稳定机制。利用这三种机制都能制得高固相含量的稳定悬浮液，纳米粒子有效的分散方法有空气搅拌、超声波分散、机械搅拌以及加入表面活性剂等。

12.1.6　表面活性剂种类对纳米复合镀层有什么影响?

纳米的分散方法可分为两大类，一类是化学分散，一类是物理分散。物理分散主要有空气搅拌、机械搅拌、超声波分散等方法，物理分散主要是靠外界的作用力使纳米粒子处于分散的状态，一旦外力失去，纳米粒子又重新团聚。化学分散的原理是通过改变纳米粒子的表面特性，使纳米粒子存在稳定的斥力，从而防止了纳米粒子团聚。加入表面活性剂就是一种化学分散的方法，表面活性剂主要有阴离子型、非离子型、阳离子型。通过在镀液中加入表面活性剂，表面活性剂包裹在纳米颗粒的表面，使纳米粒子表面带有电性的电荷，能够改善颗粒润湿性，增大颗粒之间的距离，减少范德华力的相互作用，从而稳定整个分散体系。

12.1.7　镀液的搅拌方式对纳米复合镀层有什么影响?

在进行纳米复合化学镀的过程中，由于纳米粒子的加入，对镀液进行适当的搅拌非常有必要，通常情况下，采用适当的搅拌速度进行机械搅拌的方法。适当的搅拌能使镀液中产生剪切力或撞击力等机械能，达到使纳米粒子在介质中充分分散的目的。此外，搅拌能使复合化学镀中镍表面上物理吸附的分子氢快速离开催化表面增加 $H_2PO_2^-$ 被吸附的概率，从而得到更好质量的镀层。

12.1.8　施镀温度对纳米复合镀层有什么影响?

镀液中的温度越高，镀速相应的也会加快，同时镀层中的磷含量会下降，镀速加快会产生一定影响，使得纳米粒子分散效果下降，从而会影响镀层的性能，镀层中的孔隙率和应力也会增加，这样会使镀层的耐腐蚀性能下降。由此可见，在纳米复合镀中温度的控制十分重要，不仅要达到一定的温度，而且要保持温度的稳定性，最好能在 ±2℃范围波动，这样可避免镀层成分变化而形成层状组织，甚至会出现层间剥落。

12.1.9　镀液 pH 值对纳米复合镀层有什么影响?

在整个纳米复合化学镀中，必须严格控制镀液的 pH 值，因为 pH 值不仅对镀液、工艺有着较大影响，同时影响镀速与镀层中颗粒的含量，此外，还会影响镀层与基体的结合力以及镀层的其他性能。当 pH 值过高时，使 Ni^{2+} 还原速度加快，特别是在酸性溶液中，随着镀速的过快，会使纳米粒子在镀层中的沉积量减小，纳米粒子分散性也会下降。

12.1.10　复合化学镀层如何分类？

按照粒子与镀层的关系，复合化学镀可以分成四种类型，如图 12-5 所示。

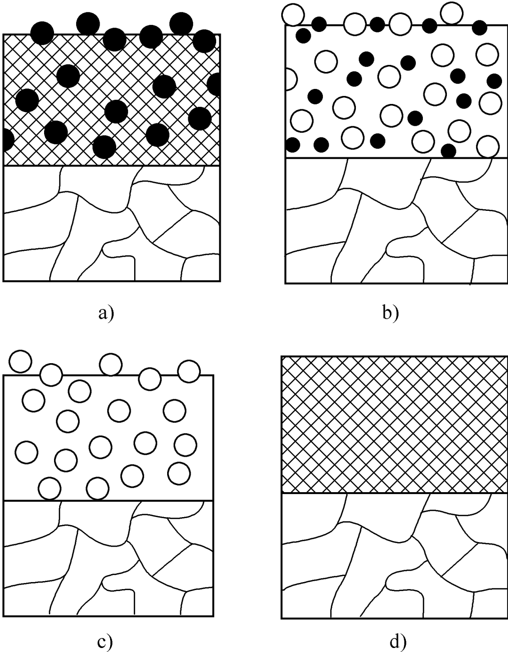


图 12-5　四种类型的复合化学镀

a）粒子在镍基合金中发生共沉积形成的镀层　b）在单金属镀层中存在两种复合粒子

c）粒子在单金属中沉积形成的镀层　d）镀层粒子经热扩散后形成均相合金镀层

按用途，可将其分为三类：耐磨镀层、自润滑镀层及脱模性镀层。

耐磨的复合镍基镀层主要应用在气缸壁、模具、仪表、压辊、轴承及其他一些方面。在这类镀层中主要分散的是一些高硬度的粒子，利用粒子自身的硬度及其共沉积所引起的镀层金属的结晶细化来提高其耐磨性。

自润滑镀层主要用在活塞环、活塞头、气缸壁、轴承等一些方面。这类镀层中所分散的往往是一些固体润滑剂。

脱模性镀层分散的主要是那些能够提高模具脱模性的改变表面润湿状态的粒子。

常用的复合化学镀镍基合金粒子的分类如表 12-1 所示。

表 12-1　常用的复合化学镀镍基合金粒子的分类

粒子作用类型	粒 子 种 类
自润滑	CaF_2、$(CF)_n$、MoS_2、PTFE、石墨等
耐磨	Al_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SiC、Cr_3C_2、B_4C、金刚石、BN 等
脱模性	CaF_2、$(CF)_n$、MoS_2、PTFE、石墨等

12.2　耐磨复合化学镀镍层

12.2.1　复合化学镀 Ni-P/SiC 的镀层特性和工艺是什么?

Ni-P/SiC 镀层保持了 Ni-P 非晶态化学镀层所具有的良好耐蚀性和其他优良特性，而且添加 SiC 微粒后，其硬度和耐磨性均有了进一步提高，能够很好地提高机械零件的耐磨性，延长其使用寿命。其镀液组成及工艺条件如表 12-2 所示。

表 12-2　复合化学镀 Ni-P/SiC 镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	醋酸铵	Pb^{2+}	乳酸	丙酸	SiC	pH 值	温度
数据	21g/L	24g/L	12g/L	1 ~ 2mg/L	32g/L	2 ~ 3g/L	8g/L	4.2 ~ 4.5	88 ~ 90℃

配制化学镀 Ni-P/SiC 镀液时，将镀液加热至 70℃以上，再将焙烧过的 SiC 粉末投入到溶液中，搅拌均匀。

12.2.2　影响 Ni-P/SiC 的镀层中 SiC 沉积量和沉积速率的因素有哪些?

在施镀过程中搅拌速度将影响 SiC 的沉积量和沉积速率，如图 12-6 和图 12-7 所示。由图 12-6 中可以看出，搅拌速度在 300r/min 左右时，SiC 的沉积量达最大值。从图 12-7也可以看出，搅拌速度适度时，沉积速率才能达到较高值，搅拌速度过高或过低，沉积速率都很低。高的 SiC 沉积量可使镀层具有良好的耐磨性和较高的硬度，高的沉积速率则是高生产效率的保障，因此，最佳搅拌速率为 300r/min。一般镀液耐磨微粒的浓度范围是配制镀液所用固体药品含量，即总固溶量的 0.1% ~2% 。SiC 的添加量对 SiC 的沉积量和沉积速率有一定的影响，其影响情况如图 12-8 和图 12-9 所示。

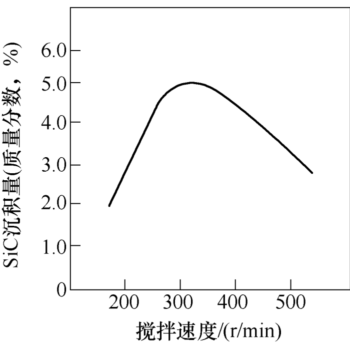


图 12-6　搅拌速度与 SiC 沉积量的关系

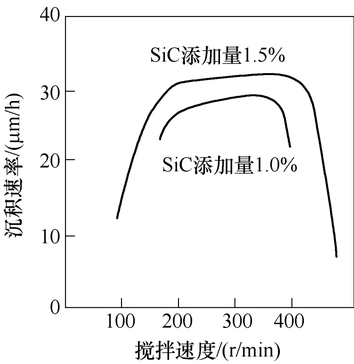


图 12-7　搅拌速度与沉积速率的关系

12.2.3　热处理对 Ni-P/SiC 的镀层硬度及耐磨性有什么影响?

高硬度且弥散分布的 SiC 粒子的嵌入，使 Ni-P 合金基体的塑性变形抵抗力显著增强，镀层硬度提高很多。在高温处理时，SiC 将阻碍晶粒长大，并导致 Ni_3P 聚集粗化，故复合镀层仍保持较高硬度，如图 12-10 所示。

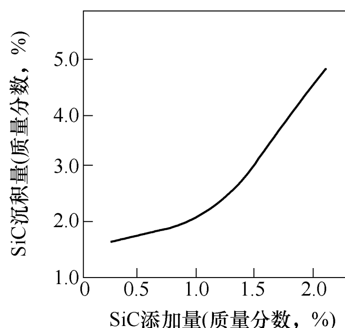


图 12-8　SiC 添加量与沉积量的关系

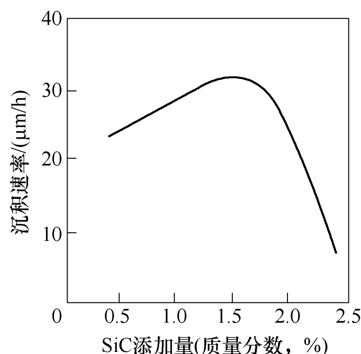


图 12-9　SiC 添加量与沉积速率的关系

SiC 复合镀层具有优异的耐磨性，镀层的磨损特性曲线如图 12-11 所示。SiC 复合镀层的磨损体积低于 Ni-P 合金基质。由于硬质相 SiC 硬度高，塑性形变抵抗力高，屈服强度大，耐磨性优于 Ni-P 合金基质。

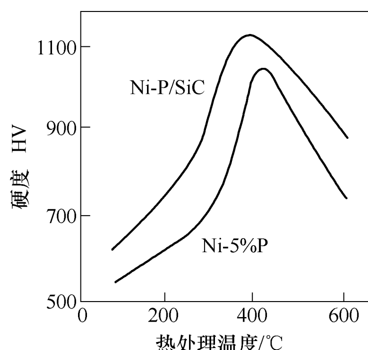


图 12-10　热处理温度对镀层硬度的影响

磨损温度对镀层耐磨性的影响如图 12-12 所示。随着温度升高，镀层硬度增加，磨损体积减小，耐磨性上升；350℃时，复合镀层硬度达到最高，此时的磨损体积最小。Ni-P 合金基质则是在 400℃硬度最高，耐磨性最好。

在摩擦接触时，突起的 SiC 峰元充当主滑动面，先参与磨损；磨损脱落后，Ni-P 合金基质开始参与磨损，微孔还可以储油，起润滑效果。热处理后，由于 SiC 的体积增加，微粒的间距变小，阻碍了 Ni-P 合金基质的结晶和晶粒长大。复合镀层具有更好的强化效果，因此 Ni-P/SiC 复合镀层具有优良的耐磨性。

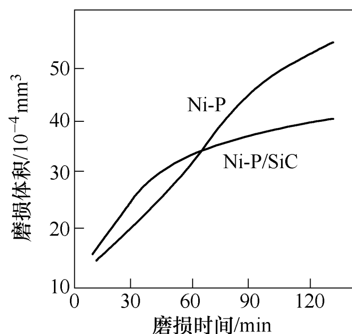


图 12-11　镀层的磨损特性曲线

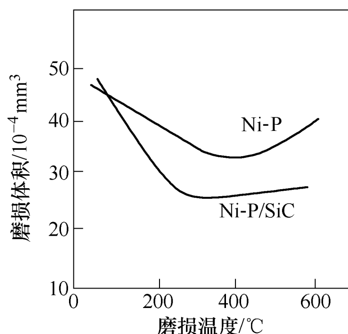


图 12-12　磨损温度对镀层耐磨性的影响

12.2.4 复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件是什么？

Al_2O_3 是一种廉价易得的磨料，具有很高的硬度和极强的化学稳定性，通过化学沉积的方法获得的 Ni-P-Al_2O_3 复合镀层，其硬度比 Ni-P 镀层高得多，是一种极具潜力的耐磨材料，在稀盐水及稀盐酸介质中，是一种集耐磨抗蚀于一体的有用材料。复合化学镀层是一种具有特殊功能的新型镀层复合材料，表现为，一方面具有镀层金属（合金）的优良特性，另外，还具有分散微粒的特殊功能特点。复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件如表 12-3 所示。

表 12-3 复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	乳酸	丙酸	KIO_3	pH 值	温度
数据	20g/L	24g/L	20mL/L	5mL/L	2mg/L	4.5	80℃

Al_2O_3 微粒在镀层上的共沉积可分为两步：第一步是微粒在液流冲击作用下，在电极表面上发生 Langmuir 物理吸附；第二步是发生物理吸附的微粒受电极表面电场的作用脱去水化膜，在电极表面上发生 TeMxaH 化学吸附，随后被还原析出的金属或合金埋在镀层中。Al_2O_3 在镀液与镀层中含量的关系如图 12-13 所示。

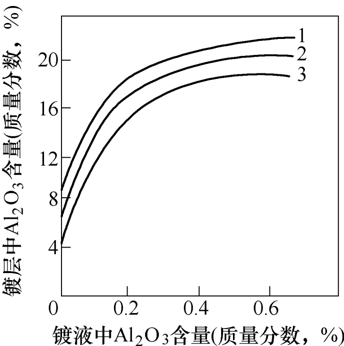


图 12-13 Al_2O_3 在镀液与镀层中含量的关系
1—70℃ 2—80℃ 3—90℃

12.2.5 影响复合化学镀 Ni-P/Al_2O_3 镀层性质的因素有哪些？

图 12-14 和图 12-15 分别是粒子种类和 $n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$ 对镀层沉积速率的影响。由图 12-14 可以看出，随着时间的延长，镀层厚度均增大，到一定时间后，镀层厚度增加缓慢，沉积速率均逐渐降低。其原因是镀液中镍离子和次磷酸根离子随时间的延长不断消耗，而反应产物 $H_2PO_3^-$ 浓度不断上升导致沉积速率下降。由图 12-14 还可看出，溶液中加入 SiC、Al_2O_3 后复合镀的沉积速率显著提高。其原因是固体粒子加入溶液后，运动着的硬质相粒子对镀件表面产生刮磨冲刷作用，增加了镀件表面催化活性点的数目，使金属离子的还原速率加快。此外，粒子通过吸附溶液中的 H^+，对共沉积产生促进作用。由图 12-15可以看出，$n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$ 的最佳值应保持在 0.40～0.45。

第二相粒子在镀层中的存在虽然不能改变镀层随磷含量的增加逐步由晶态过渡到非晶态的大趋势，但是在一定程度上阻碍了这一趋势。

在 400℃热处理时，复合材料镀层完全是晶态，硬度最大。其原因是在此温度时，镍磷合金析出大量 Ni_3P 相，呈弥散分布，且位错运动受到很大的阻力，镀层硬度达到最大值。Ni-P 合金镀层的耐磨性能明显没有复合镀层的好，且 SiC 复合镀层又比 Al_2O_3 复合镀层的耐磨性能还要高，如图 12-16 所示。表 12-4 是复合镀层的表面粗糙度和孔

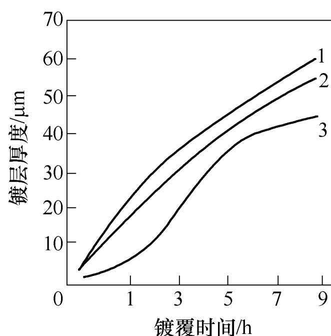


图 12-14　粒子的种类对镀层沉积速率的影响

1—Ni-P/SiC　2—Ni-P/Al_2O_3　3—Ni-P

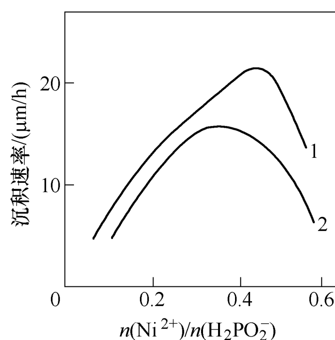


图 12-15　$n(Ni^{2+})/n(H_2PO_2^-)$ 对沉积速率的影响

1—Ni-P 复合镀　2—Ni-P 镀

隙率的关系。从表中可知，Ni-P 合金镀层与 Al_2O_3、SiC 粒子的复合，使镀层表面的粗糙程度显著增加。在复合初期，表面空隙增加的原因是，镀层较薄，粒子嵌入不牢而易于被冲刷掉。随镀层表面加厚孔隙率也逐渐降低，和 Ni-P 二元合金镀层相比，复合镀层仍具有较高的表面质量。

12.2.6　复合化学镀 Ni-P/Si_3N_4 工艺及影响镀层特性的因素有哪些？

Si_3N_4 具有硬度高、抗震性强、化学稳定性好、耐磨性好和自润滑性良好等特点，是一种良好的可以提高镀层硬度的复合粒子。采用如表 12-5 所示的镀液配方及工艺条件可实现复合化学镀 Ni-P/Si_3N_4。

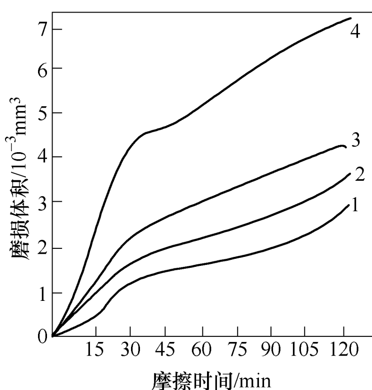


图 12-16　Ni-P 合金及其复合材料镀层 400℃ ×1h 热处理后的磨损曲线

1—Ni-8.2% P/19.7% SiC　2—Ni-8.4% P/10.8% SiC　3—Ni-8.6% P/11.3% Al_2O_3　4—Ni-8.5% P

注：各成分百分含量均为质量分数。

Si_3N_4 粒子投加量对沉积速率及镀层成分的影响如图 12-17 和图 12-18 所示。由图 12-17 可见，当 Si_3N_4 粒子浓度过高时，粒子对镀件表面的冲刷刮磨的频率加大，使镍磷和 Si_3N_4 粒子难以共沉积，导致沉积速率降低；当 Si_3N_4 粒子浓度低时，镀层中 Si_3N_4 粒子的沉积量少，镀件表面催化活性点数少，反应慢。但由图 12-18 可见，镀液中 Si_3N_4 粒子增加，镀层中 Si_3N_4 含量几乎呈直线上升，但 Si_3N_4 粒子超过 8g/L 后，Si_3N_4 粒子的共析量无明显增加，最后趋于定值。为保证 Si_3N_4 粒子均匀悬浮在镀液中，复合化学镀过程中应保持一定的搅拌速度，搅拌速度对沉积速率和镀层中 Si_3N_4 粒子的沉积量也会产生影响，如图 12-19 所示。

图 12-20 为 Si_3N_4 粒子投入量与析镍量的关系，由图可见，随着 Si_3N_4 粒子投入量

的增加，单位质量 Si_3N_4 粒子上的析镍量也越多，镀液稳定性下降。但在 Si_3N_4 粒子投入量小于 14g/L 时，析镍量变化较小；大于 14g/L 时，析镍量明显增加。

表 12-4　复合镀层的表面粗糙度和孔隙率的关系

复合镀层	表面粗糙度 *Ra*			孔隙率/(个/cm²)		
	30μm	60μm	90μm	30μm	60μm	90μm
Ni-P	0.46	0.44	0.47	0	0	0
Ni-P/Al_2O_3,10g/L	0.51	0.54	0.53	0.24	0.10	0.06
Ni-P/SiC,10g/L	0.54	0.56	0.57	0.27	0.13	0.08

表 12-5　复合化学镀 Ni-P/Si_3N_4 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	乳酸	醋酸钠	柠檬酸	硫脲	Si_3N_4	pH 值	温度
数据	20～30g/L	20～30g/L	20g/L	16g/L	15g/L	1mg/L	2～20g/L	4.5～5.5	85～95℃

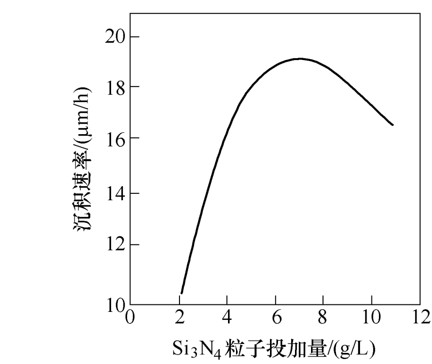


图 12-17　Si_3N_4 粒子投加量与沉积速率的关系

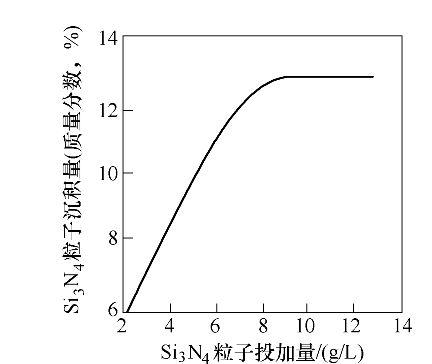


图 12-18　镀液粒子浓度与镀层粒子含量的关系

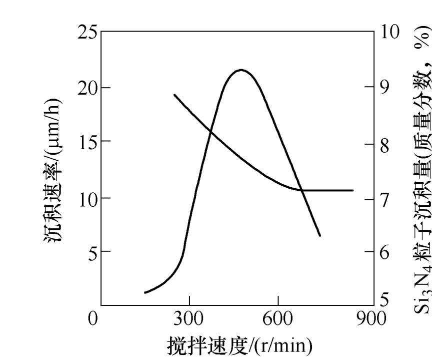


图 12-19　搅拌速度对沉积速率与镀层中 Si_3N_4 粒子沉积量的影响

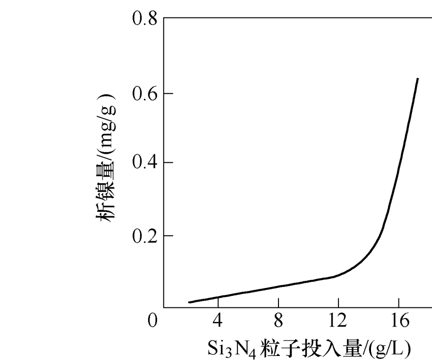


图 12-20　Si_3N_4 粒子投入量与析镍量的关系

$Ni-P/Si_3N_4$ 复合镀层的厚度与孔隙率及耐盐雾性能的关系如表 12-6 所示。

表 12-6　$Ni-P/Si_3N_4$ 复合镀层的厚度与孔隙率及耐盐雾性能的关系

镀层厚度/μm	孔隙率/(个/cm^2)	出现锈蚀时间/h	锈点数/(个/cm^2)	耐蚀等级
5	6.0	2	严重腐蚀	0
10	14	24	0.58	1
15	0	46	0.33	6
20	0	54	0.25	8
25	0	未出现锈蚀	0	10

12.3　自润滑复合化学镀镍层

12.3.1　复合化学镀 Ni-P/PTFE 的特性是什么？

PTFE 是三大固体润滑剂之一，但其本身强度低，耐磨性差，用化学镀 Ni-P 做基体支持粒子，可增加其强度及耐蚀效果，同时使镀层兼备减摩和耐磨性，是化学镀及 PTFE 应用的新突破。PTFE 软化温度为 325℃，在 400℃时还原成气体单体；PTFE 具有良好的自润滑性，其摩擦因数为 0.05，是所有聚合物中最低的。它能在摩擦面之间形成聚合物润滑膜，使摩擦过程中不发生黏着、咬死，具有突出的表面不黏性；表面能很低，几乎所有的黏性物质都不能黏附在其表面。

化学镀 Ni-P/PTFE 要求 PTFE 颗粒均匀地分散在镀层中，其关键是 PTFF 颗粒均匀地分散在镀液中，同时保持其在热的酸性镀液中的稳定性和对施镀表面的亲和性。通过在高浓度 PTFE 乳液中加入适量的阳离子和非离子氟碳型表面活性剂可以解决这一问题，阳离子表面活性剂能在 PTFE 表面强烈吸附。若购入的 PTFE 为干粉型，则需全氟型的表面活性剂处理，若为乳液，水洗后可加入镀液中。

12.3.2　影响复合化学镀 Ni-P/PTFE 的因素有哪些？

影响复合化学镀 Ni-P/PTFE 的主要因素有尺寸分布、粒子的浓度、粒子电位（通过改变阳离子和非离子表面活性剂的比来控制）、镀液的类型与 pH 值以及镀液的流速等。升高 pH 值或升高温度将导致 PTFE 复合量的下降，一般促进化学镀镀速的因素将降低 PTFE 的复合量。在化学镀镍液中加入 6.5～1.10g/L 的 PTFE 乳液（60% 活性，颗粒尺寸小于 1μm），施镀前轻度搅拌 1～2h，在最佳沉积条件下（温度为 88～92℃，pH 值为 4.7～5.2），沉积速率为 8～9μm/h，PTFE 含量为 25%～30%（体积分数，以下同），镀层具有灰色光泽，密度为 6.5g/cm^3，沉积速率受镀液类型、粒子浓度及 pH 值和搅拌速度的影响。施镀过程中 H_2 的析出如达足够搅拌程度，可不采用空气搅拌。表面活性剂用量在一定的范围内会使 PTFE 分散均匀，若低于这个范围或搅拌不足，会使 PTFE 分散不好；超过这一范围，则使镀液内产生大量气泡，影响 PTFE 的沉积。搅拌强度也应保持一定值，当搅拌强度适中时，会使 PTFE 在镀液内部处于分散状态，PTFE 依靠搅拌的机械力和静电引力作用，移向工件表面，附着于表面而逐渐被 Ni-P 合金沉

积所包覆。若过大，则使 PTFE 在镀液中运动太快，且溶液不断冲刷试样表面，使PTFE 难以在工件表面停留，从而影响 PTFE 复合材料的镀覆。

化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层兼顾了化学镀镍及 PTFE 粒子两者的性能优点，同时又具有各自不可能有的优越性能。PTFE 含量为 25% ~30% （质量分数）时复合镀层镀态硬度为 250HV，经 400℃、4h 热处理后达到 400HV；而经适当热处理后达 900 ~ 1100HV，一般化学镀镍层镀态硬度在 500 ~ 600HV。Ni-P/PTFE 复合镀层的性能与 PTFE 的复合量及热处理条件有关，当 PTFE 含量为14% ~16% （质量分数）时，镀层硬度为 350 ~ 400HV，在 300℃以上热处理时能增至 625 ~ 700HV。图 12-21 表示出了复合镀层在镀态及热处理状态下硬度随 PTFE 含量的变化。相应的复合镀层的 Taber 磨损测试结果如表 12-7 所示。由此可见，PTFE 的加入导致硬度及耐磨性的下降，因 PTFE 越多，硬基材的支撑面积相对减少。因此，在实际使用中，需权衡一下润滑性及硬度，以便选择不同 PTFE 含量的复合镀层。

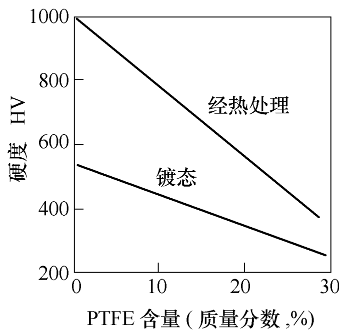


图 12-21　化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层硬度与 PTFE 含量的关系

表 12-7　不同 PTFE 含量复合镀层的耐磨性

PTFE 含量(质量分数,%)	0	9.5	14	25
硬度　HV	980	950	600	450
Taber 指数/(mg/1000r)	12.0	12.5	13.5	16.0

12.3.3　PTFE 的含量与热处理对耐磨性有什么影响?

（1）多用途高频摩擦磨损试验　不同 PTFE 含量、10μm 厚镀层的耐磨性测试结果如图 12-22 所示。由图 12-22 可见，在同样条件下，高磷及中磷化学镀镍层在摩擦磨损出现前几乎不存在稳态磨损阶段；PTFE 含量对复合层磨损行为有显著影响，PTFE 含量为 9% ~15% （质量分数）镀层的摩擦因数随时间延长而快速增加；甚至 PTFE 含量为 18% （质量分数）的镀层，在测试早期阶段，ΔV 曲线也表现出摩擦磨损特征；分析表明，PTFE 含量为 20% ~28% （质量分数）时能有效减轻摩擦磨损。通过 PTFE 含量为 20% （质量分数）的不同厚度复合层的磨损测试表明，Ni-P/PTFE 的推荐使用厚度为 10μm。

（2）销环式磨损试验　通过销环式磨损试验机，可测试复合镀层在不同状态下的摩擦因数和磨损速率，结果如表 12-8 所示。通过观察复合镀层对钢环磨损的工件发现，Ni-P/PTFE 粒子能慢慢转移到环表面，将原来复合镀层与钢环对磨变成复合镀层与复合镀层对磨，而后者具有极低的摩擦因数和磨损速率（见表 12-8）。这是由于 Ni-P/PTFE 复合镀层在摩擦过程中在表面形成一层强烈黏附于表面的 PTFE 薄膜，而 PTFE 本身具有不黏性，其弹性模量比金属低两个数量级，聚合物链在滑动过程中易被剪切脱开。

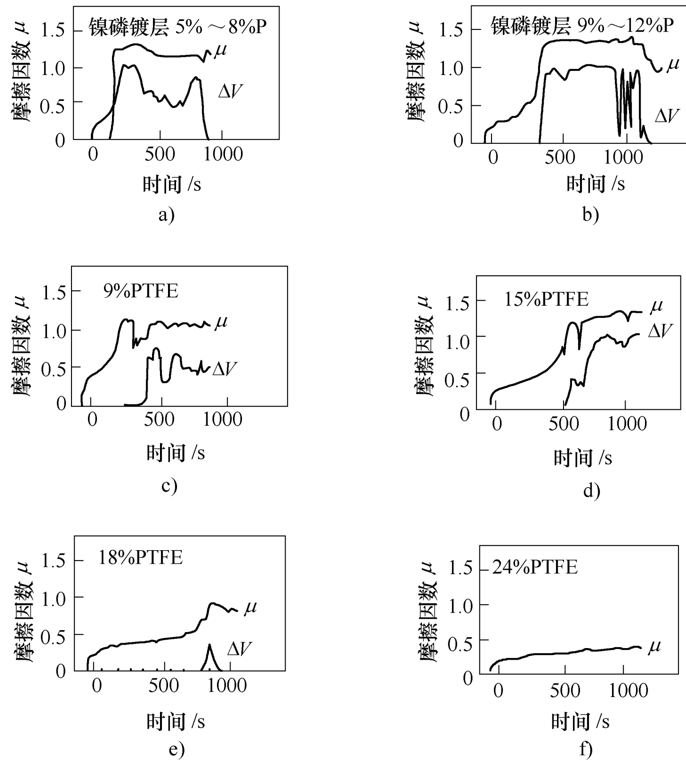


图 12-22　PTFE 含量对镀层耐磨性的影响

（ΔV 显示了由于磨屑形成带来的接触电阻变化）

a）镍磷镀层 5%～8%P　b）镍磷镀层 9%～12%P　c）9%PTFE

d）15%PTFE　e）18%PTFE　f）24%PTFE

注：图中的百分含量均为质量分数。

表 12-8　销环式磨损测试数据

销　材　料	Ni-P	Ni-P/PTFE			
处理状态	镀态	镀态		400℃,4h	
PTFE 含量(质量分数,%)	0	25～30		25～30	
硬度　HV	500	250	250	400	400
环材料	铬钢	铬钢	Ni-P/PTFE	铬钢	Ni-P/PTFE
摩擦因数 μ_t	0.6～0.7	0.2～0.3	0.1～0.2	0.2～0.5	0.1～0.7
磨损速率/[$10^{-6}mm^3$/(N·m)]	35	40	1	20	2

由表 12-8 可以看出，含有 PTFE 的 Ni-P/PTFE 镀层有着更优异的减摩性能。由于 PTFE 的作用使镀层的摩擦因数比 Ni-P 镀层降低 2/3～3/4，如表 12-9 所示。400℃热处理后 Ni-P/PTFE 镀层由于 PTFE 的熔化和汽化破坏了镀层结构，摩擦因数明显增大，如图 12-23 所示。

表 12-9　Ni-P 和 Ni-P/PTFE 与钢的摩擦因数测试

镀　层	摩　擦　因　数		
	50g 载荷	100g 载荷	200g 载荷
Ni-P(13%)	0.6	0.6	0.7
Ni-P/PTFE(28%)	0.2	0.15	0.1
Ni-P(400℃,1h)	0.7	0.7	0.6
Ni-P/PTFE(400℃,1h)	0.5	0.5	0.5
Fe	1.0	0.9	0.9

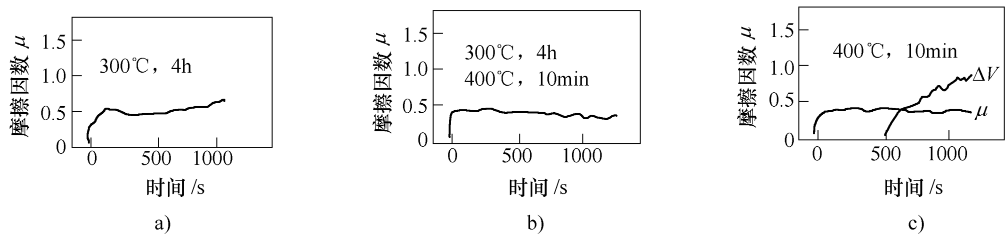


图 12-23　热处理对复合镀层耐磨性的影响
a）300℃，4h　b）300℃，4h，400℃，10min　c）400℃，10min

（3）Taber 磨损试验　图 12-24 所示为 Ni-P 镀层和 Ni-P/PTFE 复合镀层的 Tuber 磨损试验结果。在磨损初期由于 Ni-PTFE 镀层硬度高，耐磨性比较好，但后期由于 Ni-P/PTFE 镀层中 PTFE 的润滑作用，使镀层具有更好的抗黏附磨损性能。

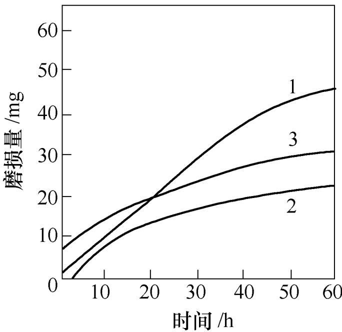


图 12-24　Taber 耐磨试验结果
1—0%（质量分数）PTFE　2—18%（质量分数）PTFE　3—28%（质量分数）PTFE

12.3.4　复合化学镀 Ni-P/(CF)n 的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Ni-P/(CF)n 复合镀层具有很好的自润滑性能、较低的摩擦因数，耐摩擦性能良好，在常温尤其在高温下可防止与钢等因摩擦引起的粘接。该镀层还具有很高的耐蚀性，其耐蚀性为纯镍的 5 倍，为 Ni-P 镀层的 3 倍。

由于氟化石墨微粒是一种疏水微粒，因而在加入镀液前必先润湿，润湿一般用不同种类和不同含量的阴离子表面活性剂及非离子表面活性剂。由于氟化石墨微粒表面吸附了该类型的离子表面活性剂和非离子表面活性剂后，在高温下就具有了良好的润湿性和分散性，这样在稳定剂的作用下，镀液的各种性能就比较好。其镀液配方及工艺条件如表 12-10 所示。

表 12-10　化学镀 Ni-P/(CF)*n* 镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	醋酸钠	α-羟基酸	α-氨基酸
数据	30g/L	22g/L	15g/L	25mL/L	10g/L

镀液配方及工艺条件	氟化石墨(1μm)	阳离子表面活性剂	非离子表面活性剂	稳定剂 MoO_2	pH 值	温度
数据	40g/L	0.25g/L	2.5mL/L	1mg/L	5.0	90℃

镀液温度与镀层中微粒含量的关系如图 12-25 所示。由图可见，随着镀液温度的升高，镀层中微粒含量有所增加，但在试验的温度范围内增加的幅度不大。镀液 pH 值与镀层中微粒含量的关系如图 12-26 所示。由图可见，随着镀液 pH 值的升高，镀层中微粒含量增加，但 pH≥5 后镀层中微粒含量几乎不再增加。

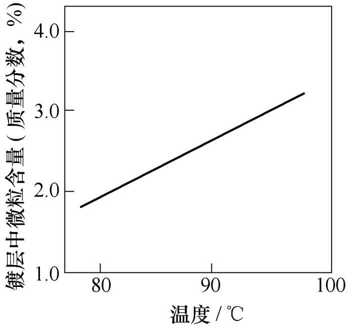


图 12-25　镀液温度与镀层中微粒含量的关系

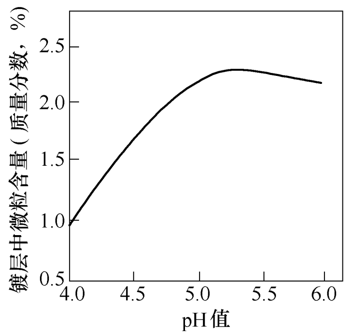


图 12-26　镀液 pH 值与镀层中微粒含量的关系

12.3.5　复合化学镀 Ni-Cu-P/PTFE 的特点和影响镀层的因素有哪些?

化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀层，不但具有良好的耐蚀性，而且还在电磁性能方面有着很大的潜力，主要可用于卫星接收的反射装置。如果再在该镀层中加入一种具有一定化学稳定性的有机物 PTFE，利用其具有的自润滑特性，那么所得镀层的质量将会得到更好的改善。实现 Ni-Cu-P 合金与 PTFE 复合镀的镀液配方及工艺条件如表 12-11 所示。

表 12-11　化学镀 Ni-Cu-P/PTFE 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	硫酸铜	次磷酸钠	柠檬酸钠	PTFE	表面活性剂	稳定剂	pH 值	温度
数据	30~45g/L	5~10g/L	25~30g/L	30~50g/L	0~50g/L	5~10g/L	微量	4.8~5.4	70~95℃

要形成 Ni-Cu 共沉积必须控制好 $n(Ni^{2+})/n(Cu^{2+})$ 以及络合物含量。当然在镀液中添加 PTFE 之后 $n(Ni^{2+})/n(Cu^{2+})$ 同样影响复合镀，一般控制 $n(Ni^{2+})/n(Cu^{2+})$ 在 5.6~6.9 为宜，如图 12-27 所示。复合 PTFE 后的沉积速率比 Ni-Cu-P 三元合金的沉积速率要快，当 PTFE 的添加量提高时，复合材料的增重有所上升；但若 PTFE 的添加量

超过 20g/L 时，复合材料的增重不但不上升反而呈下降趋势。因此，要想在镀覆试样上形成活性中心必须采用适量的 PTFE，才能促进镀层沉积；而过量的 PTFE 则易于在溶液内团聚阻碍 PTFE 与 Ni-Cu-P 合金的沉积，而且过量的 PTFE 对性能会产生影响，也会影响 PTFE 在复合材料中的含量。

图 12-28 所示为镀液温度对于镀层沉积的影响。由图可以看出，在 60 ~ 85℃ 内随温度的升高，化学镀 Ni-Cu-P/PTFE 复合镀层的沉积速率逐渐增大。但是温度超过 85℃ 时，由于温度过高，PTFE 受热变成棉絮状白色物质漂浮在镀液表面，镀液的稳定性能会随着镀液中 PTFE 的量的降低也随之下降。因而要保证镀层的镀覆质量，温度应控制在 78 ~ 85℃。

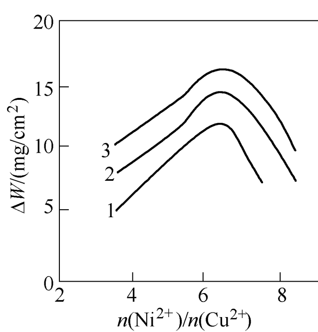


图 12-27　$n(Ni^{2+})/n(Cu^{2+})$ 对复合镀层增重的影响

1—PTFE 的添加量为 0g/L　2—PTFE 的添加量为 25g/L　3—PTFE 的添加量为 15g/L

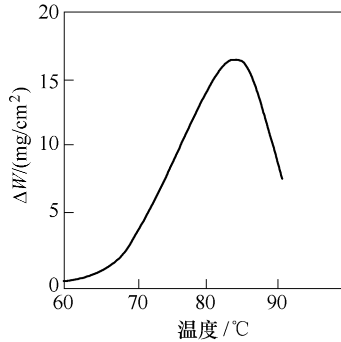


图 12-28　镀液温度对复合镀层增重的影响

12.3.6　复合化学镀 Ni-P/CaF_2 的镀液配方及工艺条件是什么？

CaF_2 不溶于水，高温下发出荧光，是一种典型的离子键化合物，熔点为 1373℃。CaF_2 是高温固体润滑剂，其工作范围为 200 ~ 900℃。在购入 CaF_2 粉末后首先在球磨机中进行长时间粉碎使其平均粒度达到 2μm 以下，而后将其在 5%（质量分数）的硫酸溶液中进行室温 8h 浸泡，在洗涤后投入镀液。这种工艺的应用主要有，某汽轮机上的高温主汽阀的螺栓上，用于防止螺栓的咬死，这个难题曾经是长时期困扰汽轮机生产厂及发电厂，因为在大修中都会因部分螺栓的咬死而导致一系列问题。化学镀 Ni-P/CaF_2 作为镀层时，既能防止螺栓咬死，又能在松动螺栓受到巨大扭切力而引起微区温度急剧升高的条件下起润滑。为了消除氢脆，在化学镀之后 20min 之内进行 220℃、4h 的除氢处理。采用表 12-12 所示的镀液配方及工艺条件可实现 Ni-P/CaF_2 的共沉积。

表 12-12　复合化学镀 Ni-P/CaF_2 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	硼酸	乳酸	氟化钙	KIO_3	pH 值	温度
数据	20 ~ 30g/L	20 ~ 30g/L	10 ~ 20g/L	15 ~ 25mL/L	30 ~ 45g/L	25mg/L	4.5 ~ 5.0	(85 ± 2)℃

先将以上镀液加热至70℃，调整镀液的 pH 值。搅拌速度的大小对镀覆很重要：搅拌速度过大，会形成液流对镀件的冲刷，使得已经吸附在镀件表面的微粒又被冲下来；搅拌速度太小，微粒的悬浮度小，镀液中与镀件发生碰撞产生物理吸附的微粒就很少，镀层中的微粒含量减少。最佳的搅拌速度将会使镀液的微粒悬浮度为 80%。在最佳搅拌速度之下加入 CaF_2 微粒，微粒含量越大，镀层中的微粒含量就越大。因为镀液中微粒含量越大，悬浮于镀液中的微粒量就越多，单位时间 Ni-P 合金捕获微粒产生共沉积的概率就越大。

12.3.7　影响复合化学镀 Ni-P/CaF_2 镀层特性的因素有哪些？

镀液的 pH 值对镀层中 CaF_2 的含量有较大的影响，如图 12-29 所示。从图中可知，镀层中微粒含量在 pH 值为 4.7 左右有最大值。这是由于 pH 值对沉积速率以及对 CaF_2 的电位的影响所致。但当微粒在镀件表面的吸附与微粒嵌入镀层的速率达到平衡时，Ni-P 合金沉积速率再增加就会造成镀层中 Ni-P 合金所占的体积分数增大，镀层中的微粒含量降低。当 pH 值大于 5.5 时，镀液不再稳定，发生分解。

镀层的显微硬度随镀层中 CaF_2 含量的变化如图 12-30 所示。

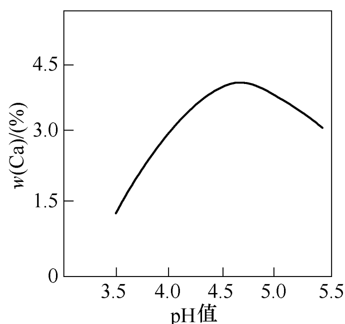


图 12-29　pH 值对镀层微粒含量的影响

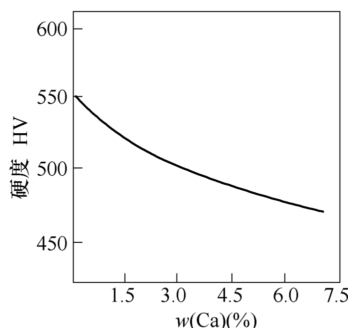


图 12-30　镀层的显微硬度随 CaF_2 含量的变化

由图 12-30 可以看出，镀层的显微硬度是随镀层中 w(Ca) 的增大而缓慢下降的，其原因是 CaF_2 与 Ni-P 镀层相比是软粒子，它的存在使镀层硬度比纯 Ni-P 镀层硬度有所下降。

热处理对镀层显微硬度的影响如图 12-31 所示，随热处理温度的提高，Ni-P/CaF_2 镀层硬度开始下降的温度是 450℃左右，Ni-P 镀层硬度开始下降的温度是 400℃左右。由此可知，Ni-P/CaF_2 镀层的晶化温度比 Ni-P 镀层延后，热稳定性有所提高。

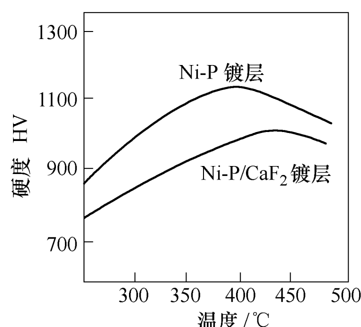


图 12-31　热处理对镀层显微硬度的影响

镀液中 CaF_2 浓度与热处理对镀层硬度的影响如图 12-32 所示。

镀层的摩擦特性如图 12-33 所示。从图中可以看出，Ni-P/CaF_2 镀层有很好的自润滑性，随着温

度的升高，减磨性能越好。在 300℃以上的高温耐磨试验后，可以从试片表面看出，Ni-P/CaF_2 镀层表面磨损均匀，Ni-P 镀层表面有细小的犁沟。分析其提高耐磨性的原因是：软粒子 CaF_2 的裂解面是（111），CaF_2 在摩擦过程中沿（111）面裂解，充当了固体润滑剂，从而提高了耐磨性。

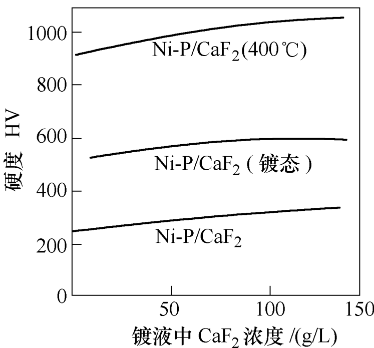


图 12-32　镀液中 CaF_2 的浓度与热处理对镀层硬度的影响

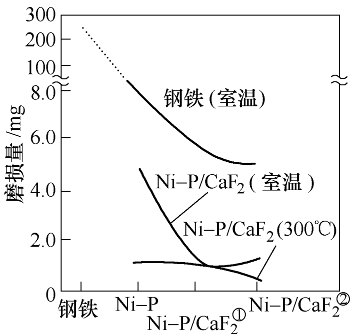


图 12-33　镀层的摩擦特性

① 镀液中 CaF_2 含量 100g/L。

② 镀液中 CaF_2 含量 150g/L。

12.3.8　复合化学镀 Ni-Cu-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件是什么？

化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层，是一种有待开发利用的功能材料。Al_2O_3 具有硬度高、抗氧化、耐磨、耐高温等性能，可以用来增强 Ni-Cu-P 合金，以获得新的金属基陶瓷复合材料，扩大 Ni-Cu-P 合金的应用领域。

复合化学镀 Ni-Cu-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件如表 12-13 所示。

表 12-13　复合化学镀 Ni-Cu-P/Al_2O_3 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	硫酸铜	次磷酸钠	柠檬酸钠	Al_2O_3	pH 值	温度
数据	30 ~ 40g/L	10 ~ 15g/L	25 ~ 30g/L	20 ~ 30g/L	0 ~ 40g/L	4.6 ~ 5.4	80 ~ 90℃

在复合镀过程中，氧化铝粒子不断被移向工件而吸附于工件表面。当驻留的时间超过粒子在表面的临界接触时间时，驻留的粒子就不会再回到溶液中，这样一部分粒子被镍铜磷基质包覆形成复合镀层。

提高 Al_2O_3 的添加量，可以促进复合镀使镀覆速度加快。但 Al_2O_3 添加过多，则会使粒子相互碰撞，影响粒子的表面驻留，因而无助于复合层的镀覆，如图 12-34 所示。

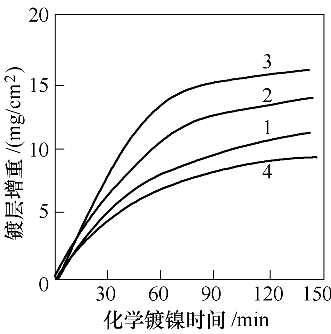


图 12-34　镀液中粒子浓度与镀层中粒子含量的关系

1—Al_2O_3 浓度为 0g/L　2—Al_2O_3 浓度为 10g/L

3—Al_2O_3 浓度为 20g/L　4—Al_2O_3 浓度为 35g/L

12.4　其他复合化学镀层

12.4.1　复合化学镀 Ni-P/TiN 的镀液配方及工艺条件是什么?

为了降低工件的疲劳破坏，提高其耐磨性，科研人员开发出了化学镀 Ni-P/TiN 复合镀层，其镀液配方与工艺条件如表 12-14 所示。摩擦次数与磨损量的关系如图 12-35 所示。从图中可以看出，镀层有着稳定的耐磨性。

表 12-14　复合化学镀 Ni-P/TiN 的镀液配方及工艺条件

镀液配方及工艺条件	硫酸镍	次磷酸钠	络合剂的组合	硝酸铅	pH 值	温度	粒子量
数据	0.1mol/L	0.3mol/L	各 0.1mol/L	2mg/L	5.5	80℃	10g/L

注：络合剂组合为①苹果酸钠+琥珀酸钠；②甘氨酸+柠檬酸钠；③柠檬酸钠+醋酸钠。

12.4.2　复合化学镀 Ni-P/绢云母的特性是什么?

为了获得具有自润滑性能的镍磷合金镀层，可将不同粒径的绢云母的粉末分散在镀液中获得了镍磷绢云母复合镀层，并测得它们的滑动摩擦因数。结果证明，绢云母粉末在镀层中的分散能较大幅度地降低滑动摩擦因数，如图 12-36 所示。

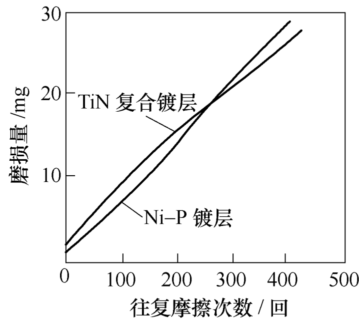


图 12-35　摩擦次数与磨损量的关系

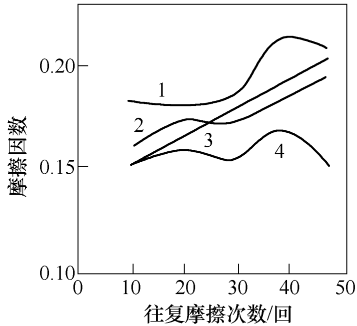


图 12-36　摩擦次数与滑动摩擦因数的关系

1—Ni-P 镀层　2—云母（0.1μm）

3—云母（10μm）　4—云母（20μm）

第 13 章　其他化学镀

13.1　木材表面化学镀镍

13.1.1　为什么木材化学镀可直接进行活化处理？

木材是一种多孔性的天然高分子材料，表面自然粗糙，而且木材表面的亲水性非常强，这为化学镀的成功进行提供了先决条件。所以木材化学镀前不需要粗化处理，可直接进行活化处理。

13.1.2　如何利用常规法进行木材表面化学镀镍实验？

胶体钯活化木材表面化学镀镍的过程：木材单板→活化→水洗→解胶→水洗→化学镀→水洗→烘干。

采用活化→敏化一步法使木材单板表面吸附活化剂，经解胶后，木材表面具有催化活性，可以进行化学镀镍过程，各步骤所用溶液组分及条件如表 13-1 ~ 表 13-3 所示。

表 13-1　活化液组分及活化条件

活化液组分及活化条件	含量及条件	活化液组分及活化条件	含量及条件
$PdCl_2$	0.3g	NaCl	160g
盐酸	10mL	时间	5 ~ 10min
H_2O	1100mL	温度	室温
$SnCl_2$	12g		

表 13-2　解胶液组分及解胶条件

解胶液组分及解胶条件	含量及条件	解胶液组分及解胶条件	含量及条件
盐酸	100mL	时间	1 ~ 5min
H_2O	900mL	温度	室温

表 13-3　镀液组分及工艺条件

镀液组分及条件	含量及条件	镀液组分及条件	含量及条件
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	25 ~ 35g/L	BA	30g/L
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	25 ~ 35g/L	pH	7 ~ 9
LA	25g/L	温度	40 ~ 60℃

13.1.3　镀液 pH 值与化学镀沉积速率有什么关系？

由化学镀镍的基本原理可知，镀液的 pH 值越高，反应越容易进行，所需的反应时间越短。其原因如下：从自催化反应的机理可以看出，OH^- 参与了沉积反应，OH^- 的浓

度越高，镍的析出越快。自催化反应进行时将产生 H^+，使得镀液 pH 值降低，正向反应的平衡常数降低，反应速率下降。OH^-浓度越高，H^+的中和就越快，缓解镀液 pH 值降低的幅度，使其维持在一个较高的水平，从而提高反应速率，相应地在较短的时间内达到较好的施镀效果。pH 值越高，次亚磷酸钠的还原能力越强，反应速率就加快，因此整个反应时间缩短。另由反应 $H_2PO_2^- + [H] \rightarrow H_2O + OH^- + P$ 可知，pH 值越高即 OH^-浓度越高，镀层中 P 含量越低，镀层导电性越好，从而电磁屏蔽效能越高。但 pH 值过高，容易造成镀液分解，所以，适宜的 pH 值是得到优良镀层的基础条件之一。

13.1.4 镀液 pH 值对镀后落叶松单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？

镀液 pH 值对镀后落叶松单板表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表 13-4 和图 13-1所示。落叶松单板镀液 pH 值由 6.87 增加至 8.56，镀后表面电阻率逐渐下降，开始下降的幅度较大，然后逐渐变小，pH 值为 8.30 和 8.56 时，所对应的表面电阻率已接近相等。镀后电磁屏蔽效能随着 pH 值的增加总体呈增加趋势，镀液 pH 值由 7.71 增加至8.00 时，镀后电磁屏蔽效能增加的幅度非常大，镀液 pH 值由 8.00 增加至8.56，镀后电磁屏蔽效能增加的幅度已非常小。因此，施镀落叶松单板镀液的适宜 pH 值确定为 8.56。

表 13-4 镀液 pH 值对镀后落叶松单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm^2）

镀液 pH 值	横纹	顺纹	平均值
6.87	2.99	2.31	2.65
7.14	2.80	2.07	2.44
7.45	2.02	1.43	1.73
7.71	0.82	0.60	0.71
8.30	0.34	0.29	0.31
8.56	0.35	0.27	0.31

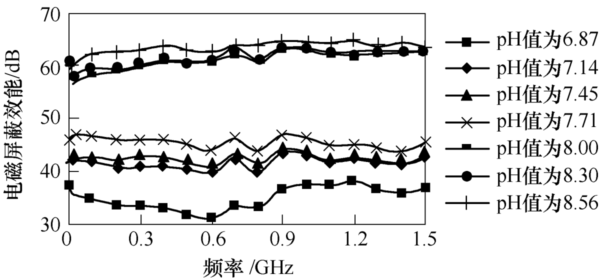


图 13-1 镀液 pH 值对镀后落叶松单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.5 镀液 pH 值对镀后落叶松单板镀层磷含量有什么影响？

由镀层的能谱分析可以看出，镀层中除含有少量磷外，几乎不含有其他杂质，是很理想的 Ni-P 合金镀层。不同 pH 值镀液施镀落叶松单板镀层中的磷含量如表 13-5 所示。随着镀液 pH 值的增加，镀层中磷含量逐渐降低。

表 13-5　不同 pH 值镀液施镀落叶松单板镀层中磷含量

镀液 pH 值	6.87	7.14	7.45	7.71	8.00	8.30	8.56
镀层磷含量(质量分数,%)	5.88	5.83	4.36	3.58	2.37	2.20	2.18

13.1.6　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响?

镀液 pH 值对镀后水曲柳单板表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表 13-6 和图 13-2所示。镀液 pH 值为 6.87 和 7.14 时，表面镀覆效果很差。随着镀液 pH 值的增加，其镀后表面电阻率逐渐降低，电磁屏蔽效能逐渐增加；pH 值为 8.00 时达到最高，继续提高镀液 pH 值，电磁屏蔽效能稍有下降，但幅度很小。与落叶松单板相比，pH 值为 7.71 和 8.00 对应的电磁屏蔽效能的差异要小些。因此，施镀水曲柳单板镀液的适宜 pH 值确定为 8.00。

表 13-6　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm^2）

镀液 pH 值	横纹	顺纹	平均值
6.87	68.24	13.68	40.96
7.14	29.52	11.61	20.57
7.45	1.74	1.33	1.53
7.71	0.63	0.37	0.50
8.30	0.33	0.27	0.30
8.56	0.27	0.23	0.25

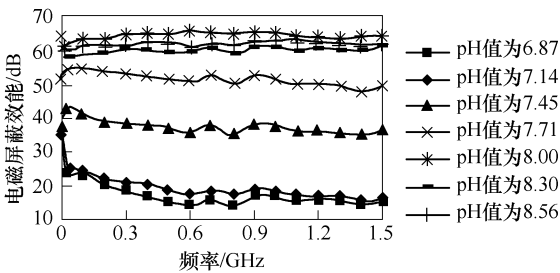


图 13-2　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.7　镀液 pH 值对镀后水曲柳单板镀层中磷含量有什么影响?

镀后水曲柳单板的镀层类似于落叶松单板，镀层中除含有磷外，几乎不含有其他杂质，是非常理想的镀镍层。不同 pH 值镀液施镀水曲柳单板镀层中磷含量变化如表 13-7 所示。随着镀液 pH 值的增加，镀层中磷含量逐渐降低。

表 13-7　pH 值对镀后水曲柳单板镀层中磷含量的影响

镀液 pH 值	6.87	7.14	7.45	7.71	8.00	8.30	8.56
镀层磷含量(质量分数,%)	4.04	3.50	2.72	2.38	2.25	2.04	2.10

13.1.8　镀液 pH 值对镀后桦木单板表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？

镀液 pH 值对镀后桦木单板表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表 13-8 和图 13-3 所示。对于桦木单板，镀液的 pH 值为 6.83 和 7.13 时，在其表面很难镀覆镀层，低电阻测试仪无法测出其表面电阻率。随着施镀镀液 pH 值由 7.44 开始逐渐增加，镀后表面电阻率逐渐下降，镀后电磁屏蔽效能逐渐增加，当 pH 值达到 8.00 后，镀后电磁屏蔽效能达到最高且几乎不随 pH 值升高而变化。因此，施镀桦木单板镀液的适宜 pH 值确定为 8.00。

表 13-8　镀液 pH 值对镀后桦木单板表面电阻率的影响　　（单位：Ω/cm^2）

镀液 pH 值	横纹	顺纹	平均值
6.83	—	—	—
7.13	—	—	—
7.44	10.19	15.15	12.67
7.75	2.64	1.92	2.28
8.00	0.34	0.29	0.31
8.30	0.38	0.31	0.34
8.53	0.48	0.37	0.42

注：—表示超量程。

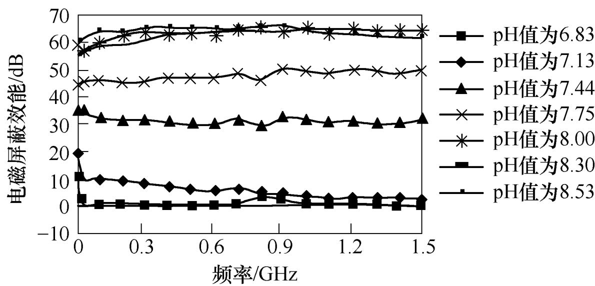


图 13-3　镀液 pH 值对镀后桦木单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.9　镀液装载量对施镀效果有什么影响？

镀液装载量对施镀效果有一定的影响。镀液装载量越小，镀液中提供的 Ni^{2+} 越少，无法得到连续且足够厚度的镀层。镀液装载量过多，镀液的不稳定性因素增多。因此，适宜的镀液装载量有利于得到性能良好的镀层。

镀液装载量对镀后落叶松单板、水曲柳单板和桦木单板表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表 13-9 和图 13-4 ~ 图 13-6 所示。三种单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能的变化趋势是一致的。随着镀液装载量由 100mL 增加至 500mL，三种镀后单板的表面电阻率总体上都呈下降趋势，电磁屏蔽效能逐渐提高，到 500mL 时达到最高。所以，施镀三种单板的镀液装载量确定为 500mL。

表 13-9　镀液装载量对镀后单板表面电阻率的影响 （单位：Ω/cm²）

镀液装载量/mL	落叶松			水曲柳			桦木		
	横纹	顺纹	平均值	横纹	顺纹	平均值	横纹	顺纹	平均值
100	3.6019	2.1391	2.8705	5.1225	10.1241	7.6233			
200	1.1977	0.7655	0.9816	0.6366	0.4808	0.5587	23.6398	17.9289	20.7843
300	0.7678	0.5018	0.6348	0.4919	0.4308	0.4613	1.0700	0.9682	1.0191
400	0.5640	0.3976	0.4808	1.0468	0.8772	0.9620	1.7496	1.0063	1.3780
500	0.3692	0.2766	0.3229	0.2744	0.2388	0.2566	0.4773	0.4195	0.4484

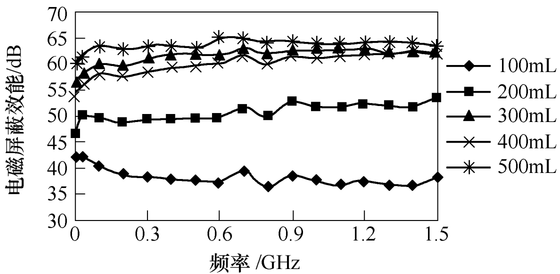


图 13-4　镀液装载量对镀后落叶松单板电磁屏蔽效能的影响

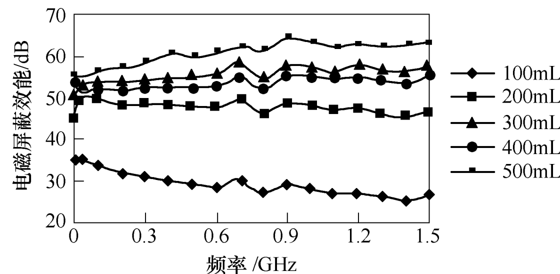


图 13-5　镀液装载量对镀后水曲柳单板电磁屏蔽效能的影响

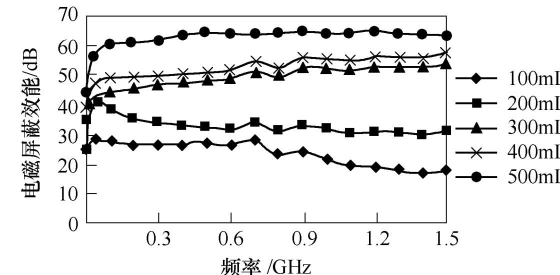


图 13-6　镀液装载量对镀后桦木单板电磁屏蔽效能的影响

施镀条件对镀后单板表面电阻率和电磁屏蔽效能都有较大的影响。适合各单板的施镀工艺条件如表 13-10 所示。

表 13-10　适合各单板的施镀工艺条件

施镀工艺条件	落叶松单板	水曲柳单板	桦木单板
施镀时间/min	30	20	25
镀液 pH 值	8.56	8.00	8.00
施镀温度/℃	62	64	68
镀液装载量/mL	500	500	500

13.1.10　施镀时间对施镀效果有什么影响？

化学镀过程中，随着反应的进行，Ni^{2+} 浓度逐渐降低，反应速率随之降低。为了得到连续且有一定厚度的镀层，必须保证一定的施镀时间。但当 Ni^{2+} 浓度降低到很低的程度，继续施镀也很少有镀层沉积，这时再延长施镀时间意义不大。另外，施镀时间的长短也可反映镀液的施镀速率的高低。

施镀时间对木材单板镀后表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响分别如表 13-11 ~ 表 13-13 和图 13-7 ~ 图 13-9 所示。

表 13-11　施镀时间对镀后落叶松单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm^2）

时间/min	横纹	顺纹	平均值
20	0.86	0.54	0.70
30	0.37	0.31	0.34
40	0.36	0.27	0.32
50	0.56	0.41	0.49
60	0.35	0.26	0.31

表 13-12　施镀时间对镀后水曲柳单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm^2）

时间/min	横纹	顺纹	平均值
7	0.83	0.62	0.73
8	0.94	0.70	0.82
9	0.95	0.68	0.82
20	0.28	0.25	0.26
25	0.21	0.19	0.20
30	0.20	0.18	0.19
35	0.17	0.14	0.16
40	0.19	0.17	0.18
60	0.19	0.17	0.18

表 13-13　施镀时间对镀后桦木单板表面电阻率的影响　　（单位：Ω/cm^2）

时间/min	横纹	顺纹	平均值
7	1.72	1.38	1.55
8	1.11	0.93	1.02
17	0.64	0.51	0.57
25	0.34	0.29	0.31
32	0.59	0.41	0.50
40	0.24	0.21	0.23
50	0.22	0.19	0.20
60	0.29	0.22	0.25

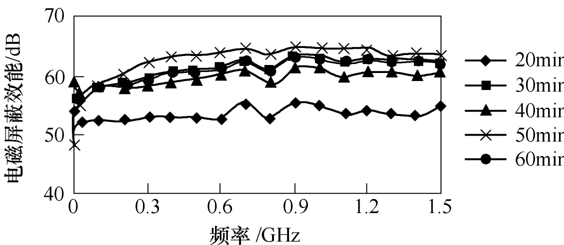


图 13-7　施镀时间对镀后落叶松单板电磁屏蔽效能的影响

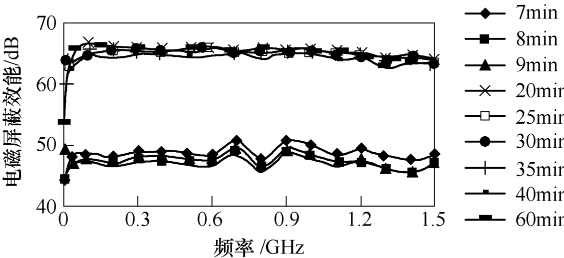


图 13-8　施镀时间对镀后水曲柳单板电磁屏蔽效能的影响

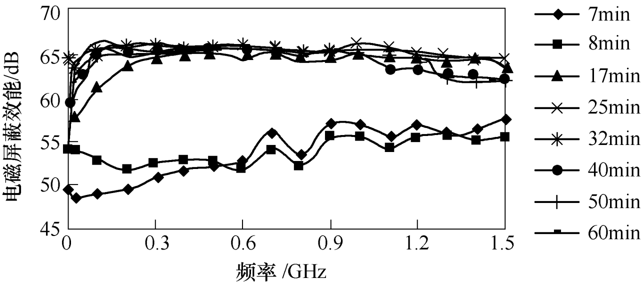


图 13-9　施镀时间对镀后桦木单板电磁屏蔽效能的影响

落叶松单板的施镀时间为30min。

水曲柳单板的施镀时间为20～30min。

桦木单板，施镀时间对其镀后效果的影响趋势类似于水曲柳单板。桦木单板的施镀时间为25min。

13.1.11　施镀温度对镀后落叶松单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响?

温度是影响化学镀镍的一个重要参数。在镀液pH值恒定的条件下，温度过低，反应无法进行。但温度过高，镀液的不稳定因素增加，易使镀液分解，造成不可挽回的损失。适中的温度，既可保证在一定时间内得到有效的镀层，又使镀液能够稳定存在。

施镀温度对镀后落叶松单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表13-14和图13-10所示。从总的趋势上看，施镀温度为59℃时，单板表面镀层覆盖不完整。镀后表面电阻率较高且电磁屏蔽效能较差。当施镀温度升高至62℃时，镀后表面电阻率下降很多，电磁屏蔽效能提高较大。继续升高温度，表面电阻率和电磁屏蔽效能变化不大。施镀温度为66℃的落叶松单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能所呈现出来的规律性差些，这与木材的变异性大及搅拌均匀性都有较大的关系，其镀层均匀性差些。

表13-14　施镀温度对镀后落叶松单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm^2）

施镀温度/℃	横纹	顺纹	平均值
59	0.83	0.58	0.70
62	0.39	0.29	0.34
64	0.34	0.25	0.29
66	0.78	0.53	0.66
68	0.43	0.28	0.36
72	0.34	0.24	0.29

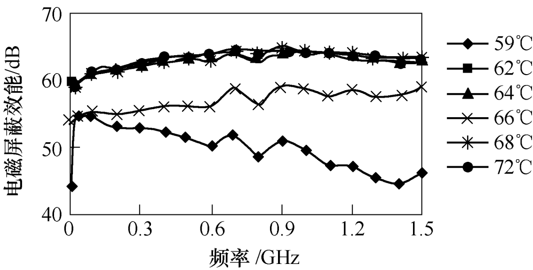


图13-10　施镀温度对镀后落叶松单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.12　施镀温度对镀后水曲柳单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响?

施镀温度对镀后水曲柳单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表13-15和图13-11所示。随着施镀温度的升高，镀后水曲柳单板的表面电阻率下降，电磁屏蔽效能呈不规则的升高趋势。除了施镀温度为59℃时，镀后表面电阻率较高且电磁屏蔽效能较低外，其余温度下，水曲柳单板表面电阻率和电磁屏蔽效能比较接近，其中64℃条件下的施镀效果比较理想。

表 13-15　施镀温度对镀后水曲柳单板表面电阻率的影响

（单位：Ω/cm²）

施镀温度/℃	横纹	顺纹	平均值
59	0.93	0.72	0.83
62	0.39	0.32	0.36
64	0.39	0.33	0.36
66	0.27	0.24	0.25
68	0.33	0.25	0.29
72	0.21	0.19	0.20

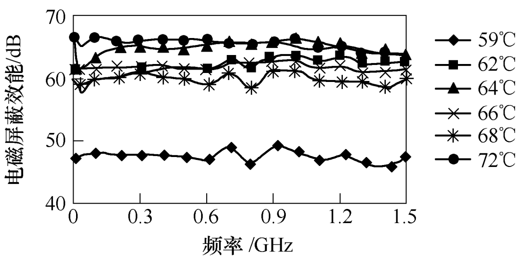


图 13-11　施镀温度对镀后水曲柳单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.13　施镀温度对水曲柳单板镀层中磷含量有什么影响？

施镀温度对水曲柳单板镀层中磷含量的影响如表 13-16 所示。开始随着施镀温度的升高，镀层中磷含量呈上升趋势。温度高于 66℃时，镀层中磷含量又有所下降。但磷含量都低于 5%（质量分数），同属于低磷镀层。

表 13-16　施镀温度与水曲柳单板镀层中磷含量的关系

施镀温度/℃	59	62	64	66	68	72
磷含量(质量分数,%)	1.98	1.89	2.26	2.18	1.64	1.77

13.1.14　施镀温度对镀后桦木单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能有什么影响？

施镀温度对镀后桦木单板的表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响如表 13-17 和图 13-12所示。随着施镀温度的升高，镀后桦木单板的表面电阻率下降，电磁屏蔽效能呈升高趋势。除了施镀温度为 58℃时，镀后表面电阻率很高且电磁屏蔽效能很低外，其余温度下，桦木单板表面电阻率和电磁屏蔽效能接近。

表 13-17　施镀温度对镀后桦木单板表面电阻率的影响　　（单位：Ω/cm²）

施镀温度/℃	横纹	顺纹	平均值
58	39.06	7.46	23.26
60	1.53	1.04	1.29
62	0.51	0.41	0.46
64	0.67	0.49	0.58
66	0.68	0.45	0.57
68	0.35	0.29	0.32
70	0.34	0.29	0.31

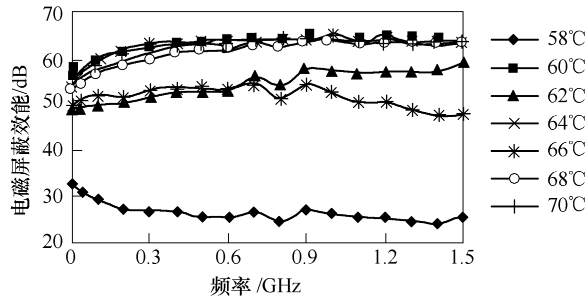


图 13-12 施镀温度对镀后桦木单板电磁屏蔽效能的影响

13.1.15 镀镍木材单板的电性能有什么特点?

不同木材单板经化学镀后的表面电阻率如表 13-18 所示，其中横纹方向的表面电阻率均大于顺纹方向。此结果与木材及镀后木材的表面结构有着直接的关系。由于镀层很薄，所以镀后木材表面与未镀时具有相似的结构。测试顺纹方向表面电阻时，电流在两电极之间走过的路线类似于直线形状，而测试横纹方向表面电阻时，电流在两电极之间走过的路线类似于不规则的锯齿形，因此，横纹表面电阻率大于顺纹表面电阻率。化学镀后的木材单板在 9kHz ~ 1.5GHz 的频率范围内，电磁屏蔽效能均达到 50dB 以上（见图 13-13)，具有良好的电磁屏蔽性能，完全可以达到电磁屏蔽材料的性能要求。化学镀木材之所以具有良好的导电性和电磁屏蔽性能，与木材表面完全覆盖的具有晶态结构的低磷合金镀层密切相关。

表 13-18 不同木材单板经化学镀后的表面电阻率 （单位：Ω/cm^2）

木材单板	横纹	顺纹	平均值
落叶松单板	0.53	0.35	0.44
水曲柳单板	0.36	0.31	0.34
桦木单板	0.61	0.44	0.53

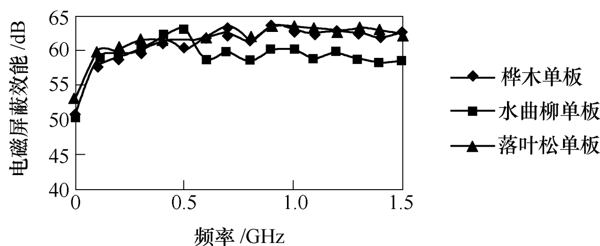
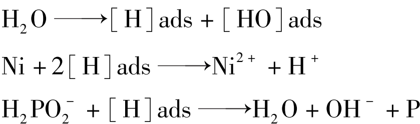


图 13-13 镀后木材单板的电磁屏蔽效能

13.1.16 超声波辅助木材表面化学镀 Ni-P 合金的作用机理是什么?

超声波应用于化学镀的作用机理是：超声波导致镀液与基体的界面处形成空化作用影响了化学反应：



$$H_2O \longrightarrow [H]ads + [HO]ads$$

$$Ni + 2[H]ads \longrightarrow Ni^{2+} + H^+$$

$$H_2PO_2^- + [H]ads \longrightarrow H_2O + OH^- + P$$

由于超声波的作用形成了活化态氢原子，有利于提高反应的还原性能和镍或其他金属离子的沉积速率，从而实现在不影响沉积速率的前提下降低工作温度。另外，超声波对镀液的空化作用，可使气泡进一步生成和扩大，然后突然破灭，在这急速的气泡崩溃期间，产生瞬间高温，增强了分子碰撞，增加了活化分子数目，加速了镍的沉积速率。

13.1.17　木材单板化学镀镍的工艺流程是什么？

木材单板化学镀镍工艺流程如图 13-14 所示。

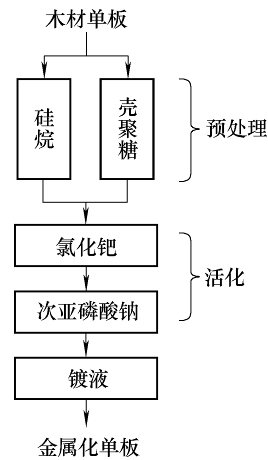


图 13-14　木材单板表面化学镀镍工艺流程示意图

其具体步骤如下：

（1）木材表面的预处理　木材表面自然多孔且粗糙，所以在化学镀前无需粗化处理，可直接进行活化处理。但是，木材与钯活化层之间属于物理吸附结合，而不是通过化学键结合，在施镀时钯粒子容易脱落而引发镀液分解。为此，将木材浸入氨基硅烷或壳聚糖溶液，在一定条件下使氨基硅烷或壳聚糖在木材表面成膜。

（2）木材表面的活化　将预处理后的木材浸入氯化钯溶液中，吸附饱和后用次亚磷酸钠还原，使木材表面获得一层均匀分布的钯粒子活化层。

（3）木材表面的化学镀　将活化后的木材浸入镀液中施镀，20min 后即获得具有金属光泽的镍金属镀层。化学镀镍的镀液配方如表 13-19 所示。镀液的 pH 值用氨水调至 8.5。

表 13-19　化学镀镍的镀液配方

镀 液 组 分	含量/(g/L)	镀 液 组 分	含量/(g/L)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	15 ~ 35	络合剂	10 ~ 15
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	15 ~ 35	稳定剂	0 ~ 0.02
NH_4Cl	10 ~ 30		

13.1.18　硅烷处理的木材表面化学镀镍的机理是什么？

硅烷偶联剂实质上是一类具有有机官能团的硅烷，在其分子中同时具有能和无机材料（如玻璃、硅砂、金属）化学结合的反应基团及与有机材料（如合成树脂、涂料、胶黏剂）化学结合的反应基团。硅烷偶联剂的典型化学结构可简写为：R_3—Si—$(CH_2)_3$—X，其中，X 为可水解基团，如甲氧基、乙氧基或者乙酰氧基，R 水解后，硅烷转化为硅醇，硅醇可与无机材料表面上的羟基反应，形成 Si—O—M 键（M 为基底）。而 X 为一类有机官能团，如氨基、环氧基、巯基等，这些有机官能团可与有机材料反

应，从而将无机材料与有机材料结合在一起（见图 13-15）。

X～～Si—R_3 —水解→ X～～Si—$(OH)_3$ —偶联→ ～～Si—O—

图 13-15　有机硅烷的偶联作用原理示意图

13.1.19　硅烷陈化时间对镀层特性有什么影响?

在木材的硅烷处理过程中，硅烷分子中的烷氧基需要先水解为羟基，然后再与木材表面的羟基形成氢键。加热后，硅醇与木材发生醚化反应，同时硅醇分子之间也受热脱水醚化，从而硅烷在木材表面成膜并牢固地吸附在木材表面上（见图 13-16）。因此，硅烷溶液需要先陈化一段时间，以获得足够的羟基，使硅烷在木材表面成膜效果达到最佳。图 13-17 所示为硅烷陈化时间对化学镀木材金属沉积率的影响。由图可知，随着时间的增加，金属沉积率逐渐增大，在 5～7h 时达到峰值，之后有所下降。这说明硅烷溶液在陈化 5～7h 时的醇解效果较好。如果陈化时间不足则醇解不充分，而陈化时间过长

$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ —H_2O (1)→ $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_3$ —(2)→ b) —(3) Δ,$-H_2O$→ c)

a)　b)　c)

图 13-16　硅烷在木材表面的成膜过程示意图

a）硅烷水解形成硅醇　b）硅醇与木材表面形成氢键

c）受热后，硅醇之间、硅醇与木材分别进行醚化反应

图 13-17　硅烷陈化时间对化学镀木材金属沉积率的影响

则会导致硅醇分子之间缩聚沉淀，均不利于硅醇与木材表面的结合。由表 13-20 可知，木材表面电阻率与金属沉积率成负相关性，这说明硅烷在木材表面的成膜是均匀的，这样使后续吸附的钯活化层能均匀分布在木材表面，有利于镍金属在木材表面均匀沉积。还可以看出，镀后水曲柳单板的表面电阻率比桦木单板大，这主要是因为水曲柳单板表面纹理比较粗糙、不平整。硅烷溶液的最佳陈化时间是 5～7h，所得化学镀镍桦木单板和水曲柳单板的表面电阻率分别为 0.17Ω/cm^2 和 0.21Ω/cm^2。

表 13-20　硅烷陈化时间对化学镀木材表面电阻率的影响

陈化时间/h	表面电阻率/(Ω/cm^2)	
	桦木单板	水曲柳单板
0	$>10^6$	$>10^6$
1	0.20	26.11
3	0.19	0.39
5	0.17	0.21
7	0.18	0.39
24	0.19	0.33

13.1.20　木材镀后单板的电磁屏蔽效能有什么特点？

图 13-18 所示为木材化学镀前后的电磁屏蔽效能。由图可知，在电磁波频率为 9kHz～1.5GHz 范围内，桦木和水曲柳素材的屏蔽效能值始终在零附近，几乎没有屏蔽电磁波的能力。而经过硅烷处理的化学镀镍桦木单板的屏蔽效能超过 60dB，镀后水曲柳的屏蔽效能也超过 50dB。电磁屏蔽材料的屏蔽效能通常要求不低于 35dB。因此，结合硅烷处理的化学镀法制备的木质金属复合材料，其电磁屏蔽性能完全能满足民用和一些军用领域电磁屏蔽的需要。而且镀后木材表面的孔隙依然存在，这对于镀镍单板与其他材料之间的胶结等工艺性能影响不大，便于在实际中的推广和应用。

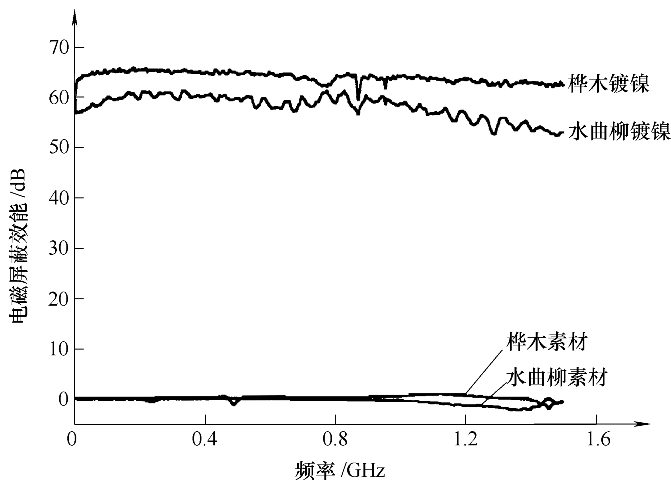


图 13-18　木板化学镀前后的电磁屏蔽效能

13.1.21　如何实现壳聚糖处理的木材表面化学镀镍过程？

壳聚糖（chitosan）是甲壳素在碱性条件下水解并脱去部分乙酰基后生成的衍生物（见图 13-19）。壳聚糖及其衍生物具有可再生性、生物相容性及高反应活性等特点，广泛应用于食品、医药、环保等领域。壳聚糖及其衍生物的分子中含有大量的羟基和氨基，可以和多种金属离子形成稳定的配位作用。

图 13-19　甲壳素脱乙酰成为壳聚糖

首先配制壳聚糖溶液。由于壳聚糖不溶于水，但是壳聚糖分子中的氨基可以与有机酸生成酸式盐，所以壳聚糖可以溶解于乙酸溶液。称取一定质量的壳聚糖加入到 6%（质量分数）的乙酸溶液中，室温下搅拌直至溶解。然后将单板完全浸没于配好的壳聚糖溶液中，在室温下浸泡 10min，使壳聚糖在木材表面成膜。成膜后将单板取出，用吹风机吹干后浸入 0.2g/L 的氯化钯溶液（每升含 15mL 质量分数为 37% 的盐酸）中，在室温下浸渍一段时间，使壳聚糖充分吸附络合钯离子，之后取出，用蒸馏水冲洗后浸入浓度为 2g/L 的次亚磷酸钠溶液中，在 40℃ 下反应 10min，将钯离子还原为钯单质。最后，将活化后的单板浸入 150mL 镀液中，在 70℃ 下反应 20min，然后取出，蒸馏水冲洗，于恒温鼓风干燥箱中在 103℃ 下烘干，即得表面化学镀镍的单板。

13.1.22　壳聚糖浓度对化学镀木材金属沉积率和表面电阻率有什么影响？

图 13-20 所示为壳聚糖浓度对化学镀木材金属沉积率和表面电阻率的影响。由图可知，当壳聚糖浓度为 2～6g/L 时，镀后单板的金属沉积率逐渐增加，而相对应的表面电阻率逐渐减小。这是因为较高浓度的壳聚糖溶液能很好地在木材表面成膜，然后作为载体络合钯离子。壳聚糖分子链上特殊的羟基和氨基官能团的分布，使其与钯离子络合形成类似网状结构的笼形分子，使钯离子均匀分散在木材表面，这些钯离子随后被次亚磷酸钠还原为单质钯，然后催化后续的化学镀镍反应，从而在木材表面获得金属镍镀层。当壳聚糖浓度大于 6g/L 后，镀后单板的金属沉积率有所下降，相应的表面电阻率也有所升高。原因是壳聚糖溶液的黏度随着浓度的增加而增加，在木材表面上形成的膜厚度增加，渗透性下降，并且过量的壳聚糖会使部分钯离子包裹在内，使起催化作用的钯离子减少，从而影响钯活化层的活化效果。

13.1.23　木材化学镀镍的彩化液配方及工艺条件是什么？

1）将木材单板置于一定浓度的 $NaBH_4$ 溶液中处理后取出，放置片刻，浸入已达到设定温度的镀液中，化学镀后获得镀镍单板。

2）镀后取出，低温烘干，测试电磁屏蔽效能、表面电阻率及视觉物理量。

3）将干燥后的化学镀单板浸入彩化液中，彩化液配方及工艺条件如表 13-21 所示。

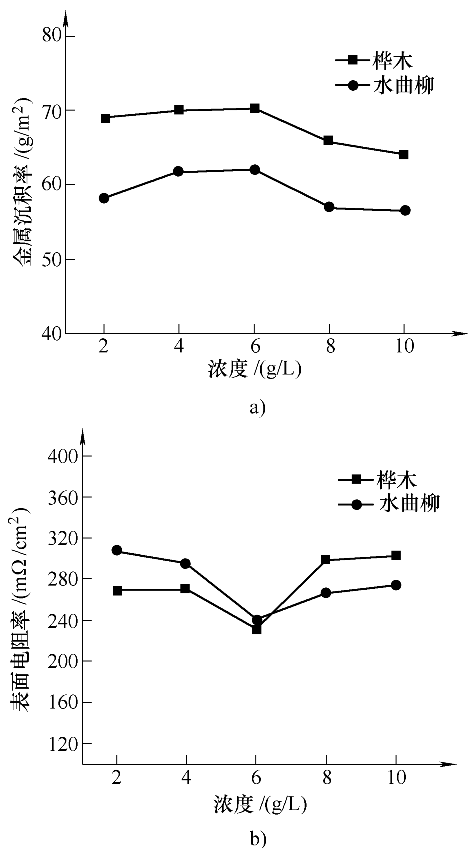


图 13-20　壳聚糖浓度对化学镀木材金属沉积率和表面电阻率的影响

a）金属沉积率　b）表面电阻率

表 13-21　彩化液配方及工艺条件

镀液组分	浓度/(g/L)	工艺条件	参数
钼酸铵	0.25～0.40	温度/℃	80～95
次亚磷酸钠	0.8～1.0	时间/min	10～30

4）彩化单板经多次水洗后压平、低温烘干，测试电磁屏蔽效能、表面电阻率及视觉物理量，并对单板进行表征。

木材化学镀镍彩化工艺流程如图 13-21 所示。

13.1.24　彩化对镀层结合强度有什么影响？

彩化前后镀镍木板的结合强度如表 13-22 所示。彩化前桦木超过 1.40MPa，水曲柳超过 2.04MPa，测试破坏现象为木材或胶层被破坏；彩化后桦木、水曲柳的结合强度均分别超过 1.67MPa 和 1.58MPa，测试破坏现象同样为木材或胶层被破坏。彩化前后木材与镀层的结合力均超过了木材本身和木材与胶层间的结合力。因每块木板本

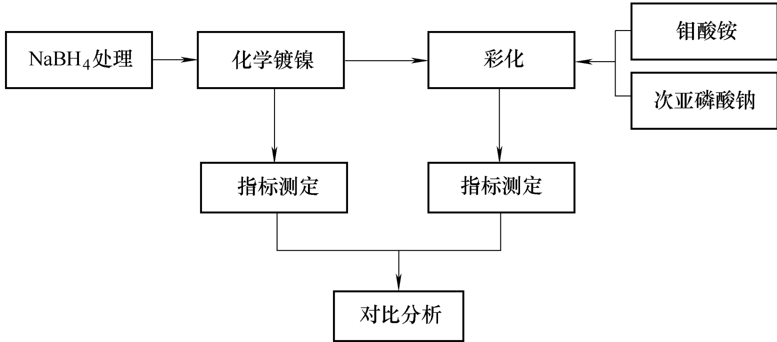


图 13-21　木材化学镀镍彩化工艺流程

身的个体差异，彩化前后镀层的结合强度无法对应比较，但测试结果表明，彩化前后镀层与木材的结合强度未发生明显改变，彩化前后镀层结合力良好，完全可以满足实际应用需要。

表 13-22　彩化前后镀镍木板的结合强度

编号	结合强度/MPa	破坏情况	编号	结合强度/MPa	破坏情况
桦木 1	1.40	胶层破坏	水曲柳 6	2.05	木材破坏
桦木 2	2.84	木材破坏	水曲柳 7	3.75	胶层破坏
桦木 3	3.91	胶层破坏	水曲柳 8	2.11	胶层破坏
桦木 4	3.24	木材破坏	桦木 9	2.92	木材破坏
水曲柳 5	2.04	胶层破坏	桦木 10	2.12	木材破坏
编号	结合强度/MPa	破坏情况	编号	结合强度/MPa	破坏情况
桦木 11	1.67	胶层破坏	水曲柳 14	1.58	木材破坏
桦木 12	2.06	木材破坏	水曲柳 15	2.06	胶层破坏
水曲柳 13	2.73	木材破坏	水曲柳 16	3.16	木材破坏

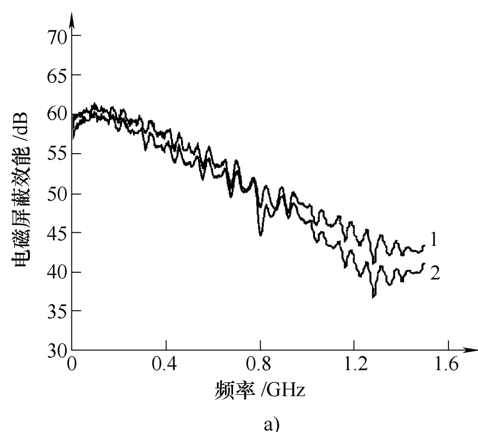
注：编号 1 ~ 8 为彩化前单板；9 ~ 16 为彩化后单板。

13.1.25　彩化对镀层涂饰性能有什么影响？

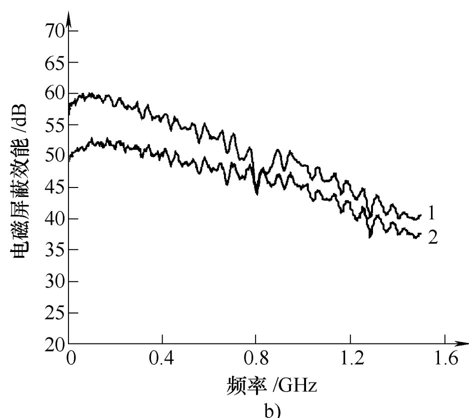
为达到对彩化后单板的保护等目的，以硝基漆对彩化后单板进行涂饰。涂饰前后单板电磁屏蔽效能的比较如图 13-22 所示。彩化后单板经涂饰后，电磁屏蔽效能有小幅下降，但两种单板镀层的电磁屏蔽效能最低值仍可达到 35dB，所以对彩化后单板进行涂饰，依然可以满足用于民用等相关领域的需要。

13.1.26　彩化对镀层表面润湿性有什么影响？

彩化前后桦木与水曲柳单板接触角变化曲线如图 13-23 所示，由图可知，桦木、水曲柳单板镀镍后，接触角比素材有所提高，至 60s 结束时，桦木镀镍单板接触角为 93°，水曲柳镀镍单板接触角为 97°，均比素材有所提高。原因为木材表面的极性官能团被镍镀层连续、致密、完整地镀覆，表面疏水性提高。经彩化处理后，单板的接触角均表现为显著下降，彩化后桦木、水曲柳接触角分别为 51°、34°，表现出较好的润湿性能。由



a)

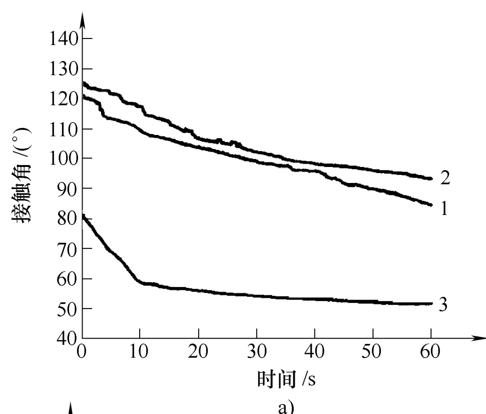


b)

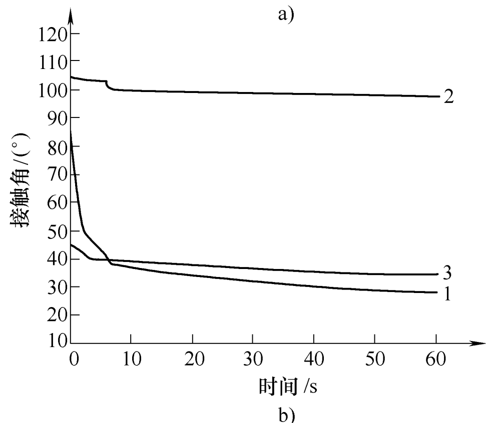
图 13-22　涂饰前后单板电磁屏蔽效能比较

a）涂饰前　b）涂饰后

1—桦木　2—水曲柳



a)



b)

图 13-23　彩化前后桦木与水曲柳单板接触角变化曲线

a）桦木　b）水曲柳

1—素材　2—镀镍　3—彩化

于彩化处理在单板镍镀层上形成了复杂的铝的氧化物，氧化物中的氧容易与水形成羟基，使界面的表面自由能增大，表面润湿性显著提高。

13.2　木材表面化学镀铜

13.2.1　镀液的 pH 值对木材化学镀铜的镀层特性有什么影响？

镀液的 pH 值对化学镀铜过程中镀速和镀液稳定性有显著的影响。由于 Cu 沉积反应过程中有 OH^- 参与反应，因此化学镀铜反应必须在碱性条件下进行，并且随 pH 值的升高，镀速呈线性增加。图 13-24 所示为镀液 pH 值与镀层成分的关系。由图可以看出，镀液 pH 值为 9.5 ~ 10.4 时，镀层中均含有 Cu、Ni、P 三种元素，质量分数分别为 89.58% ~91.82%、7.88% ~9.82% 和 0.30% ~0.60%。

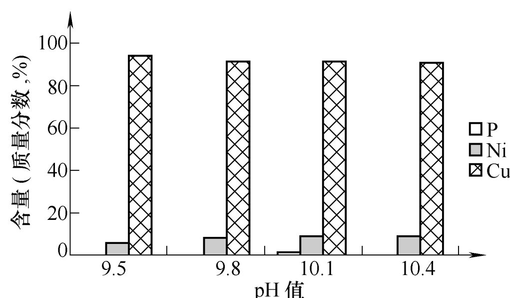


图 13-24　镀液 pH 值与镀层成分的关系

图 13-25 所示为不同 pH 值镀液施镀所得镀铜水曲柳单板的表面电阻率。由图可见，横纹和顺纹的表面电阻率随 pH 值的升高而降低，但 pH 值超过 9.8 时，降幅很小。结合图 13-26 中的电磁屏蔽效能曲线发现，镀铜水曲柳单板的电磁屏蔽效能随着镀液 pH 值的升高先增加而后又小幅降低，镀液的 pH 值为 9.8 时获得的镀铜单板在 10kHz ~ 1.5GHz 频率范围内，电磁屏蔽效能为 55 ~ 60dB。

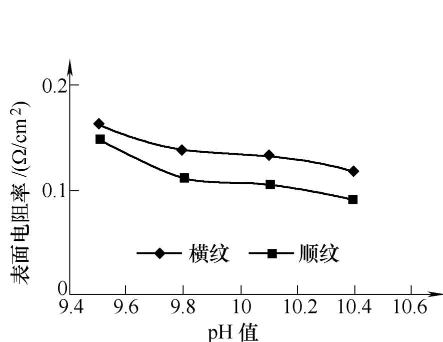


图 13-25　不同 pH 值镀液施镀所得镀铜水曲柳单板的表面电阻率

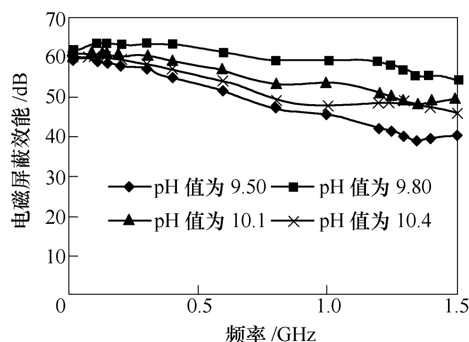


图 13-26　不同 pH 值条件制得镀铜水曲柳单板的电磁屏蔽效能曲线

13.2.2　木材单板化学镀铜工艺流程的内容是什么？

木材单板化学镀铜工艺流程如图 13-27 所示。

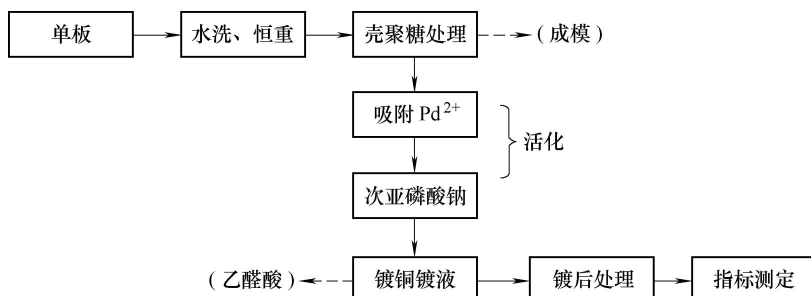


图 13-27　木材单板表面化学镀铜工艺流程示意图

具体步骤如下：

1）选取去除毛刺、纹理接近的木材单板，水煮去除灰尘杂质及抽取物，干燥并恒重。

2）将单板放入壳聚糖溶液中浸渍 2～10min，浸渍后取出单板立放 10s，并去除多余的壳聚糖溶液；否则，多余的壳聚糖溶液将在后续处理或化学镀过程中扩散到周围溶液中，导致镀层不均匀连续。在浸渍过程中，保证单板不能浮出溶液并适时翻动，取出后平放单板用吹风机小心吹干，使壳聚糖干燥成膜。

3）以 0.2g/L 的 $PdCl_2$ 溶液处理单板 2～10min，取出水洗，继续在 40℃左右用 2g/L 的次亚磷酸钠溶液处理单板 8min 后，取出水洗。

4）将配制好的镀液升温至一定温度，将处理好的单板放入镀液中，单板不能浮出溶液并适时翻动以保证镀层均匀，施镀 10～30min 后即得化学镀铜单板，具体过程如图 13-28 所示。

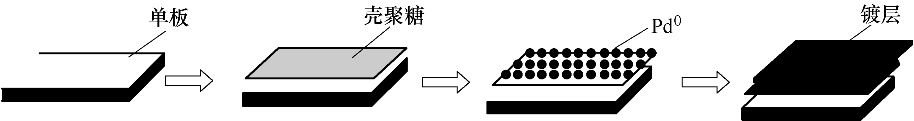


图 13-28　化学镀铜过程示意图

5）将镀好的木片用大量的清水冲洗，除去残余镀液，以重物压平并于（102 ± 2）℃下烘干，恒重，计算铜沉积量，测定电阻值及其余性能。

13.2.3　镀液温度对镀层特性有什么影响?

镀液温度对表面电阻率和金属沉积率的影响如表 13-23 和图 13-29 所示。在镀液温度较低的35℃时，水曲柳的表面电阻率较高，桦木表面电阻超出仪器的最大量程（ $>10^6\Omega$），此时单板的表面金属沉积率也处于较低值。随着镀液温度的逐渐升高，两种单板的表面电阻率均呈逐渐下降的趋势，金属沉积率也逐渐增大，当温度达55℃，两种单板的表面电阻率均达到最低值，金属沉积率达到最高值，分别为 15.73g/m² 和 21.45g/m²。

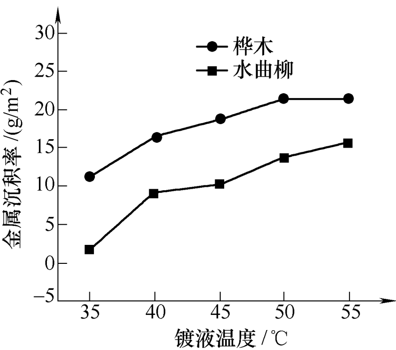


图 13-29　镀液温度对金属沉积率的影响

表 13-23　镀液温度对表面电阻率的影响

温度/℃	桦木/(Ω/cm²)	水曲柳/(Ω/cm²)	温度/℃	桦木/(Ω/cm²)	水曲柳/(Ω/cm²)
35		0.65	50	0.16	0.09
40	0.47	0.22	55	0.13	0.09
45	0.28	0.10			

温度是影响化学镀铜的一个重要参数。如果温度过低，反应将无法继续进行，升高

温度促使电动势变大，反应速率加快，有利于化学镀反应的进行；但温度过高，镀液的不稳定因素增加，易使镀液迅速分解，适中的温度，既可保证在一定时间内使镀液相对稳定，又可以获得较好的施镀效果。为了提高施镀速率，保证有效温度下的效果并缩短施镀时间，镀液最佳温度为 55℃。

13.3　基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金

13.3.1　基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀液配方及工艺条件是什么？

基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀液配方及工艺条件如表 13-24 所示。

表 13-24　基于胶体钯活化的化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀液配方及工艺条件

组分及工艺条件	用　量	作　用
硫酸镍	25 ~ 35g/L	主盐
硫酸铜	0.5 ~ 1.5g/L	主盐
次亚磷酸钠	25 ~ 35g/L	还原剂
柠檬酸钠	32 ~ 52g/L	络合剂
乙酸钠	10 ~ 20g/L	络合剂
三乙醇胺	10 ~ 20mL/L	稳定剂
pH 值	用 5mol/L NaOH 溶液调节	

13.3.2　施镀时间对镀层特性有什么影响？

施镀时间对镀后单板电磁屏蔽性能的影响如图 13-30 和图 13-31 所示。随着施镀时

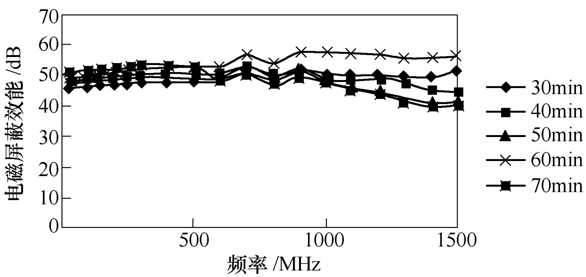


图 13-30　施镀时间对镀后水曲柳单板电磁屏蔽效能的影响

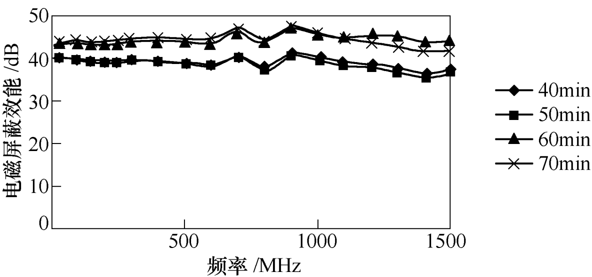


图 13-31　施镀时间对镀后落叶松单板电磁屏蔽效能的影响

间的延长，电磁屏蔽效能呈总体上升趋势，其中，水曲柳单板电磁屏蔽效能总体没有明显的差距，而落叶松单板的趋势更明显些，但达到一定时间后，镀液中的镍离子和铜离子已大部分沉积形成镀层而所剩无几，继续延长时间意义不大。同样，如表 13-25 所示的施镀时间对镀后单板表面电阻率的影响，随着施镀时间的延长，镀层厚度的增加，镀后单板的表面电阻率逐渐下降。

表 13-25　施镀时间对镀后单板表面电阻率的影响

施镀时间 /min	水曲柳/(Ω/cm²)			落叶松/(Ω/cm²)		
	横纹	顺纹	平均值	横纹	顺纹	平均值
30	1.36	1.10	1.23			
40	0.89	0.70	0.80	1.51	1.16	1.33
50	0.73	0.63	0.68	1.47	0.95	1.21
60	0.62	0.52	0.57	1.08	0.85	0.97
70	0.47	0.42	0.44	0.72	0.54	0.63

13.4　多孔陶瓷表面化学镀

13.4.1　多孔陶瓷表面化学镀钯液的原料配比是什么？

多孔陶瓷表面化学镀钯液的原料配比如表 13-26 所示。

表 13-26　多孔陶瓷表面化学镀钯液的原料配比

原料	$PdCl_2$	浓氨水	EDTA · 2Na	N_2H_2	水
含量	5g	250mL	70g	0.5mol	加至 1L

13.4.2　多孔陶瓷表面化学镀铜液的原料配比是什么？

多孔陶瓷表面化学镀铜液的原料配比如表 13-27 所示。

表 13-27　多孔陶瓷表面化学镀铜液的原料配比

原料	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	NaOH	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	甲醛	水
含量	10g	10g	70g	0.2mol	加至 1L

13.4.3　多孔陶瓷表面化学镀银液的原料配比是什么？

多孔陶瓷表面化学镀银液的原料配比如表 13-28 所示。

表 13-28　多孔陶瓷表面化学镀银液的原料配比

原料	$AgNO_3$	浓氨水	EDTA · 2Na	N_2H_4 溶液	水
含量	5g	250mL	35g	0.5mol	加至 1L

13.4.4　如何在多孔陶瓷表面实现化学镀？

先将多孔陶瓷基体用水润湿，然后在 $TiCl_3$ 酸溶液中浸一下并用水冲洗，再在 $PdCl_2$

酸溶液中浸一下并用稀酸冲洗，即完成一次活化。通过多次活化，即可在多孔陶瓷基体表面沉积一层纳米级 Pd 微粒。所形成的 Pd 微粒，作为催化剂实现基体表面的活化，然后再将多孔陶瓷放入钯镀液中化学镀镀膜。

多孔陶瓷本身含有丰富的孔隙，需要事先将其用水浸湿，以免在活化的第一个步骤中吸入大量 $TiCl_3$ 溶液，随后孔隙中的这些 $TiC1_3$ 溶液会与 $PdCl_2$ 溶液直接反应，生成絮状 Pd 金属沉淀，影响活化质量。

分步敏化活化的原理是，$TiCl_3$ 溶液可使浸入 Pd 镀液中的基体立即引发化学镀，形成均匀的 Pd 镀层。如需制备钯合金膜，则可在已形成的 Pd 膜上继续沉积其他金属，并在惰性或还原性气氛中进行高温合金化处理。

在活化过程中，基体浸渍 $TiCl_3$ 溶液并水洗时，$TiCl_3$ 会发生水解形成复杂的氧化钛水合物胶体，在浸入 $PdCl_2$ 溶液时，胶体中的 Ti^{3+} 会还原 Pd^{2+} 产生金属钯微粒。活化次数越多，则基体表面所形成的金属钯微粒越多；但是，活化次数过多，则增加了劳动量，产生更多废液，还会增加基体表面氧化钛胶体层的厚度并进而影响 Pd 膜的附着力。

最后，将活化后的多孔陶瓷直接放在钯镀液中按常规方法进行化学镀。优选化学镀温度为 20～50℃。选择常规的化学镀所用的还原剂，还原剂的浓度为 0.1～1mol/L。

13.4.5　如何制备钯/陶瓷复合膜？

1）活化种核。将陶瓷载体先后浸渍于活化液 OPC-50 Inducer 和还原剂 OPC-150 CrysterMU（日本 Okuno 化学工业有限公司）的稀释溶液中进行活化种核，循环至表面呈均匀深灰色。为使表面的钯核分布更加均匀并且使膜管获得一定的选择性，将活化后的载体在传统化学镀镀液中预镀 10min。

2）化学点镀。将经过预镀的陶瓷载体浸渍在镀液中，搅拌镀液，镀温 45℃。取还原剂 N_2H_4 水溶液 10mL 注入陶瓷管内，管的上端与加压系统连接，利用聚四氟乙烯密封。不加载压力进行 60min 后加压至 2kPa，经过 120min 后，将压力升至 5kPa，反应 60min 后取出。

化学镀完成后经过清洗、烘干，将钯/陶瓷复合膜在 500℃，氢气气氛下退火处理 40h。

13.5　聚合物粉化学镀钴

13.5.1　聚合物粉化学镀钴粗化液的原料配比及工艺条件是什么？

聚合物粉化学镀钴粗化液的原料配比及工艺条件如表 13-29 所示。

表 13-29　聚合物粉化学镀钴粗化液的原料配比及工艺条件

组成及工艺条件	重铬酸钾	硫酸	磷酸(85%)	水	时间	温度
数据	30g	577mL	50mL	加至 1L	50min	65℃

13.5.2　聚合物粉化学镀钴敏化液的原料配比及工艺条件是什么？

聚合物粉化学镀钴敏化液的原料配比及工艺条件如表 13-30 所示。

表 13-30　聚合物粉化学镀钴敏化液的原料配比及工艺条件

原料及工艺条件	氯化亚锡	盐酸	水	温度
数据	40g	100mL	加至 1L	室温

13.5.3　聚合物粉化学镀钴活化液的原料配比及工艺条件是什么?

聚合物粉化学镀钴活化液的原料配比及工艺条件如表 13-31 所示。

表 13-31　聚合物粉化学镀钴活化液的原料配比及工艺条件

原料及工艺条件	氯化钯	盐酸	氯化亚锡	水	温度
数据	0.2g	200mL	15g	加至 1L	室温

13.5.4　聚合物粉化学镀钴液的原料配比是什么?

聚合物粉化学镀钴液的原料配比如表 13-32 所示。

表 13-32　聚合物粉化学镀钴液的原料配比

原料	硫酸钴	次亚磷酸钠	酒石酸钾钠	硼酸	硫酸铵	柠檬酸钠	硫脲	水
含量	30g	30g	25g	15g	15g	10g	2mg	加至 1L

13.5.5　如何制备聚合物粉化学镀钴液?

制备方法如下:

1）分别将硫酸钴、酒石酸钾钠、硼酸、硫酸铵、柠檬酸钠、次亚磷酸钠配成溶液。

2）将硫酸钴溶液倒入酒石酸钠溶液中，再将搅拌均匀的溶液倒入硼酸溶液中，混合均匀再加入硫酸铵溶液，最后加入柠檬酸钠。

3）使用前加入还原剂亚磷酸钠，还可以酌情加入稳定剂如硫脲，稀释至所需体积，并用 NaOH 溶液调节 pH 值至 10。

13.6　室温非水体系化学镀钴

13.6.1　室温非水体系化学镀钴液的原料配比是什么?

室温非水体系化学镀钴液的原料配比如表 13-33 所示。

表 13-33　室温非水体系化学镀钴液的原料配比　（单位：g）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号
主盐	10	50	20	30
络合剂	2	25	2.5	5
还原剂	10	40	16	35
pH 值调节剂	5	0.1	4.5	1
水	加至 1L			

主盐主要为可溶于有机溶剂的硝酸钴、氯化钴、醋酸钴、硫酸钴等简单的钴盐。

络合剂为易溶于有机溶剂的物质，如柠檬酸、聚乙二醇、乙二胺四乙酸、甘露醇等，上述两种物质中的一种或两种可以同时使用。

还原剂是指还原金属所必需的电子的化合物，这里所用的还原剂为氨基硼烷类化合物，其中以二甲基氨硼烷（DMAB）最为常用。

pH 调节剂是调节化学镀液的酸度以保证化学镀在合适的条件下进行，通常为氢氧化钾，氢氧化钠等无机强碱。

13.6.2　室温非水体系化学镀钴液的特点和应用分别是什么？

（1）产品特性　以有机溶剂为镀液溶剂，采用非水体系化学镀钴液，与传统的化学镀钴液相比，具有显著的特点：采用有机溶剂使化学镀液变得更加稳定、镀速快、镀液可循环施镀；且在施镀过程中不会随着镀液中离子浓度降低而大幅度减缓镀速；非水体系化学镀可在常温下施镀，提高了镀液的稳定性，降低了能耗；非水化学镀钴液溶剂容易回收利用，减少了对环境的污染；同时非水体系化学镀对化学镀基体的适用范围更广，可用于对在水中易分解、变形和疏水性材料的施镀。

（2）应用　主要应用于金属、玻璃、陶瓷、塑料等材料表面的非水体系化学镀钴。方法如下：

1）基体的预处理：基体按常规化学镀方法进行抛光→酸洗→水洗→脱脂处理。

2）基体的预镀：配制浓度为 0.1～1g/L 的氯化钯乙醇胶体溶液，将预处理后的基体放在预镀液中浸镀 10～30s 后取出，在无水乙醇中冲洗干净。

3）施镀：将预镀后的基体放到化学镀液中在操作温度为室温的条件下施镀，施镀时间为 0.2～12h。

4）镀层的后处理：将施镀好的基体取出后，分别经自来水、蒸馏水、丙酮冲洗后吹干即完成。

上述方法中所用的有机溶剂需经过分子筛活化除水，其他药品也应除去结晶水后再配制镀液。

13.7　制备磁电复合材料的化学镀

13.7.1　制备磁电复合材料的化学镀液原料配比是什么？

制备磁电复合材料的化学镀液原料配比如表 13-34 所示。

表 13-34　制备磁电复合材料的化学镀液原料配比　　（单位：g）

原　　料	1号	2号	3号	4号	5号	6号
硫酸镍	10	30				
硫酸钴			10	20	10	20
硫酸亚铁			10	20	10	20
次亚磷酸钠					10	30

（续）

原　　料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
硼氢化钠			0.5	2		
联氨	20mL	50mL				
酒石酸钾钠	20	40	100	150	100	150
水	加至 1L					

13.7.2　磁电复合材料的化学镀液有什么特点?

采用化学镀方法制备磁电复合材料，使压电层与磁致伸缩层直接紧密结合，可消除黏结工艺中产生的黏结层和电镀工艺中需要的电极层所带来的弹性损失，以及热压固化工艺造成的界面混杂所产生的不良影响，因而可以增强铁电相和铁磁相之间的弹性结合力，使磁电复合材料的耦合性能大幅度提高。同时，化学镀可以在各种几何外形的工件上进行，具有镀层均匀、致密，深镀能力强，低损耗，无须电解设备及附件等优点，工艺简单、操作方便等特点。

13.7.3　如何使用磁电复合材料的化学镀液?

使用方法如下：

1）将具有压电效应的压电陶瓷切片，切成所需尺寸，并进行化学镀前预处理。化学镀预处理是首先将样品放入 0.4～0.65mol/L 的氢氟酸溶液中粗化 2～6min，取出后用蒸馏水冲洗；将样品放入 0.08～0.15mol/L 的氯化亚锡溶液中，在室温下敏化 5～30min，取出后蒸馏水冲洗；将样品放入 0.001～0.005mol/L 的氯化钯溶液中，在室温下活化 5～30min，取出后蒸馏水冲洗；最后将样品置入 0.2～0.4mol/L 的亚磷酸钠溶液中还原 15～60s。

2）将预处理好的压电陶瓷片放入配置好的化学镀液中进行化学镀，直到化学镀层达到所需厚度；其中化学镀液工艺参数如下：pH 值为 9～12.5，温度为 75～95℃。

3）将样品取出，再置入 150～170℃的硅油中，在电场为 30～50kV/cm 的条件下极化 10～30min，然后随油冷却至室温，即得到磁电复合材料。

第 14 章　浸　　镀

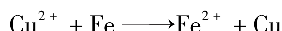
14.1　浸镀基础知识

14.1.1　什么是浸镀？

浸镀又称置换镀，属于化学镀范畴。浸镀是将工件浸入含有预镀金属的盐溶液中，在工件表面，以化学置换的方式析出金属镀层的方法。通俗地说，浸镀是以工件本身作为还原剂，使溶液中离子态金属还原为原子而形成镀层。它不同于化学镀的还原法，即镀液中不需要含有还原剂；同时也不同于化学镀的接触镀，即不需要有电池对，接通内电路。

溶液中金属离子的析出电位如果比被镀工件金属电位正，那么就有了浸镀的可能；反之，除非经特殊处理，否则便不能进行浸镀。

例如，将钢铁件浸入含有硫酸铜的溶液中，则铜被置换到铁的表面上，发生的反应为



$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

14.1.2　浸镀有什么特点？浸镀的应用有什么限制？

大多数情况下，浸镀层结合力不能令人满意，但是，应该看到浸镀技术在工业生产中的应用，大多数都不太涉及镀层的质量，只是为了回收提取液中的金属。例如，用价廉的铁屑能回收提取液中的铜。同时，锌粉用于净化电镀液中污染的重金属杂质，以及从废水中回收贵重金属等技术，都是使用浸镀的典型例子。

浸镀不需要外加电源，操作方法简单，分散能力、深镀能力很好，只要有较好的金属盐溶液，既不需要添加昂贵的还原剂，也不需要添加剂、稳定剂。同时，药品的添加量也不像化学镀那样需要严格控制。所以，它具有成本低，能在深孔管道内壁均匀析出金属等优点，在表面处理领域内占有一定地位。

但是，浸镀的应用有较多的限制，因为基体金属沉积上一层镀层后，化学置换反应便停止了，或仅通过镀层中的孔隙进行很慢的置换反应，故浸镀层的厚度是很薄的。例如，铜上浸锡 1h 仅能浸镀上 3μm 的锡。在化学镀领域内，铝上浸锌、铜上浸镍、铜上浸锡、镍上浸金等实用价值较大。

14.2　浸镀锌

14.2.1　如何制备浸镀锌的溶液？

1）将需要量的氢氧化钠，用所需总溶液体积 1/3 量的水溶解，搅拌均匀。

2）将计算量的氧化锌用水调成糊状，在不断搅拌下，缓缓加入到 1）液中，并继续搅拌至氧化锌完全溶解，加水至规定体积就可以应用，如是改良型的，需继续进行下去。

3）将计算量的酒石酸钾钠、三氯化铁、硝酸钠分别溶解于水，混合均匀后倒入上述溶液中。

4）用水稀释至规定体积。

5）除去沉淀物就可以使用。

14.2.2　浸镀锌的镀液配方及工艺条件是什么？

浸镀锌工艺广泛应用于铝及铝合金化学镀前的处理，以增强镀层与基体的结合力。其镀液配方及工艺条件如表 14-1 所示。

表 14-1　低、中、高浓度的镀液配方及工艺条件

组分及工艺条件		低浓度液	中浓度液	高浓度液
组分浓度/(g/L)	氢氧化钠($NaOH$)	50	120	500
	氧化锌(ZnO)	5	20	100
工艺条件	温度/℃	室温	室温	室温
	时间/s	30～60	30～60	30～60

改良型镀液配方及工艺条件如表 14-2 所示。

表 14-2　改良型低、中、高浓度镀液配方及工艺条件

组分及操作条件		低浓度液	中浓度液	高浓度液
组分浓度/(g/L)	氢氧化钠($NaOH$)	5	120	500
	氧化锌(ZnO)	5	20	100
	酒石酸钾钠($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)	2	5	10
	三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	2	2	1
	硝酸钠($NaNO_3$)	1	1	
工艺条件	温度/℃	室温	室温	室温～60
	时间/s	30～60	30～60	30～60

14.3　浸镀镍

14.3.1　钢铁件浸镀镍的镀液配方及工艺条件是什么？

钢铁件浸镀镍适用于钢铁件的酸性光亮镀铜前的预浸镀镍过程。它具有一定厚度，具有深镀能力好、耐酸性铜液的腐蚀等优点，良好的浸镀镍层可取代预镀铜或预镀镍。钢铁件上浸镀镍的镀液配方及工艺条件如表 14-3 所示。

表 14-3　钢铁件上浸镀镍的镀液配方及工艺条件

组分及工艺条件		1	2
组分浓度/(g/L)	氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	300	560
	硼酸(H_3BO_3)	30	30
工艺条件	pH 值	3.5～4.5	3～4
	温度/℃	70	70

溶液配制：将氯化镍及硼酸分别溶解，混合后搅拌均匀，加水至规定体积，可用 HCl 或 $Na_2B_4O_7$ 调节酸碱性，达到试验要求的 pH 值。

14.3.2　氯化镍浓度对浸镍层厚度有什么影响?

主盐氯化镍浓度对浸镍层厚度有明显的影响，如表 14-4 所示。

表 14-4　氯化镍浓度对浸镍层厚度的影响

氯化镍浓度/(g/L)	浸镀时间/min	浸镀层厚度/μm	氯化镍浓度/(g/L)	浸镀时间/min	浸镀层厚度/μm
543	3	11	456	3	0.6
543	5	0.19	456	5	10
543	10	0.19	456	10	15
514	3	10	405	3	0.6
514	5	0.19	405	5	10
514	10	21	405	10	15
503	3	0.06	305	3	0.5
503	5	0.10	305	5	0.5
503	10	15	305	10	0.05

注：H_3BO_3 浓度为 30g/L，pH 值为 4，温度为 68℃。

14.3.3　pH 值对浸镍层厚度有什么影响?

pH 值对浸镍层厚度的影响如表 14-5 所示。

表 14-5　pH 值对漫镍层厚度的影响

pH 值	浸镀时间/min	浸镀镍层厚度/μm	pH 值	浸镀时间/min	浸镀镍层厚度/μm
4.5	3	15	4.0	10	11
4.5	5	20	3	3	0.6
4.5	10	20	3	5	15
4.0	3	0.6	3	10	0.25
4.0	5	0.8			

注：$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 560g/L，H_3BO_3 浓度为 30g/L，温度为 68℃。

14.3.4　镀液温度对浸镍层厚度有什么影响?

随镀液温度降低，则浸镀层厚度变薄，如表 14-6 所示。

表 14-6　镀液温度对浸镍层厚度的影响

溶液温度/℃	浸镀时间/min	浸镀镍层厚度/μm	溶液温度/℃	浸镀时间/min	浸镀镍层厚度/μm
71	3	15	62	3	0.8
71	5	20	62	5	11
71	10	25	62	10	12
69	3	13	54	3	0.5
69	5	19	54	5	0.8
69	10	22	54	10	0.11

注：$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 560g/L，H_3BO_3 浓度为 30g/L，pH 值为 4 时。

14.3.5　铜及铜合金室温浸镀镍的镀液配方是什么？

铜及铜合金室温浸镀镍的镀液配方如表 14-7 所示。

表 14-7　铜及铜合金室温浸镀镍的镀液配方

组　　分	含量/(g/L)
氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	60
硫酸镍铵[$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]	60
硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)	120

14.3.6　铝、锌件浸镀镍的镀液配方及工艺条件是什么？

铝、锌件浸镀镍的镀液配方及工艺条件如表 14-8 所示。

表 14-8　铝、锌件的浸镀镍的镀液配方及工艺条件

组分及操作条件		铝	锌
组分浓度/(g/L)	硫酸镍($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	11	60
	氯化铵(NH_4Cl)	30	
	氯化钠(NaCl)		30
	碳酸钠(Na_2CO_3)		11
温度/℃		沸腾	66

14.4　浸镀锡和铜锡合金

14.4.1　钢铁件浸镀锡、铜锡合金的镀液配方及工艺条件是什么？

钢丝浸镀锡或铜锡合金可提高拉丝的润滑性，发夹针等小五金商品钢件浸镀锡或铜锡合金后，使外观美丽并可提高耐蚀性。

钢铁件浸镀锡或铜锡合金的镀液配方及工艺条件如表 14-9 所示。

表14-9　钢铁件浸镀锡或铜锡合金的镀液配方及工艺条件

组分及操作条件		锡	铜锡合金
组分浓度/(g/L)	硫酸亚锡($SnSO_4$)	0.8～2.5	7.5
	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)		7.5
	硫酸(H_2SO_4)	5～15	10～30
工艺条件	温度/℃	90～100	20
	时间/min	5～20	5

14.4.2　铝合金件如何实现浸镀锡?

在铝上浸镀锡层时，由于在置换反应中产生氢气泡，使镀层结合力受到较大影响，所以纯铝件不宜浸镀锡。但汽车活塞是含硅的铝合金，浸锡时氢气逸出较少，故可进行浸镀锡的操作。这类零部件浸镀锡后，锡层可在转动时起到润滑作用，克服或减轻氧化铝对气缸壁的磨损。其浸镀锡工艺如下：零件经脱脂、清洗后，先在浓 HNO_3 和水的体积比为1∶4的 HNO_3 液中浸20s，取出，清洗后浸入碱式锡酸钠（钾）溶液（45～75g/L，50～70℃，3～4min）中浸镀锡，最后用冷水和热水清洗干净。镀层呈灰白色，厚度在5μm以上。其置换反应为



$$4Al + 3Na_2Sn(OH)_6 \longrightarrow 3Sn + 4NaAlO_2 + 2NaOH + 8H_2O$$

在浸镀锡过程中，溶液中锡含量会逐步降低，游离碱增加，使沉积速率降低。为此，应补加乙酸使游离碱保持在10g/L以下，同时要根据化验结果及时补充碱式锡酸盐。

14.5　浸镀铅锡合金

14.5.1　铅锡合金浸镀液配方及工艺条件是什么?

近年来，随着电子仪器的小型化及智能化的发展，印制电路布线板越来越高密度化。铅锡合金镀层因满足这一需求，而更加引起人们的关注。但是，由于用于化学镀铅锡的还原剂的氧化反应的催化活性低，所以自催化型的化学镀铅锡合金工艺尚不能确定。因此，目前出售的化学镀铅锡合金镀液，几乎都是浸镀镀液。

具有代表性的铅锡合金浸镀溶液配方及工艺条件如表14-10所示。

表14-10　铅锡合金浸镀溶液配方及工艺条件

组　　分	浓度/(g/L)	工艺条件	数　　据
氟硼酸铅[$Pb(BF_4)_4$]	11	温度/℃	60
氟硼酸锡[$Sn(BF_4)_4$]	47	pH值	<1
硫脲[$(NH_2)_2CS$]	76	化学镀时间/min	60

在铅锡合金浸镀溶液中，其氟硼酸铅浓度应控制在11g/L，氟硼酸锡浓度应控制在25～90g/L。随着锡离子的增加，则析出速率也增大，当含锡量为47g/L时析出速率最

大，可达 7μm/h。此外，镀层锡含量随着氟硼酸锡浓度的提高而增加。

14.5.2　铅锡合金沉积速率与基体有什么关系?

图 14-1 所示为不同铜基材经 5～90min 化学镀后的结果。由图可见，不同基材，其镀层的沉积速率也是不同的，其锡含量为 60%（质量分数）。

试验结果表明，化学镀铜基材时，铅锡合金浸镀后，镀层结晶中含较大的缺陷，这是在置换反应时，铜的溶解反应所引起的。所得到的铅锡合金镀层具有多孔性，润湿性良好的特点。

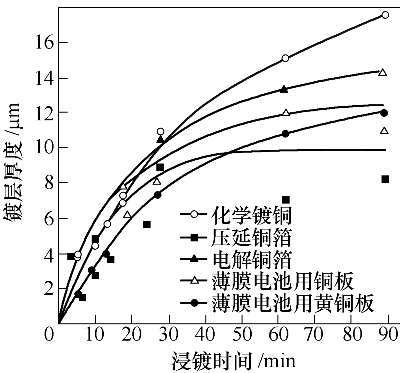


图 14-1　不同铜基材经 5～90min 化学镀后的结果

14.6　其他金属的浸镀

14.6.1　浸镀铜的镀液配方及工艺条件是什么?

浸镀铜的镀液配方及工艺条件如表 14-11 所示。

表 14-11　浸镀铜镀液配方及工艺条件

组分及工艺条件		钢铁		锌	铝	
		1	2		1	2
组分浓度/(g/L)	硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）/(g/L)	20～40	5～10	20～30	200～210	100
	氢氟酸（质量分数为 48%）/mL				10	
	柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）/(g/L)		100			
	乙二胺[$(CH_2NH_2)_2$]/(g/L)					100
	酒石酸（$C_4H_6O_6$）/(g/L)			50～55		
	盐酸（质量分数为 37%）/mL		10			
	氨水（$NH_3 \cdot H_2O$25%）/mL		50	50～55		
	硫酸（H_2SO_4）/mL	1～1.5	10			
工艺条件	pH 值					>10.5
	温度/℃	室温～40	室温	室温	室温	室温
	时间/min	1	1			

14.6.2　不同金属上浸镀金的镀液配方及工艺条件是什么?

浸镀金主要用于低档工艺美术品、电子元件上，可以得到 24K 纯金，但厚度一般小于 0.025μm。这种薄镀层可耐 20min 硝酸的腐蚀。其镀液配方及工艺条件如表 14-12 所示。

表 14-12　不同金属上浸镀金镀液配方及工艺条件

组分及工艺条件		钢铁件	铜及铜合金	镍、钴、银	镍
组分浓度/(g/L)	氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)	0.1			
	乙醇(C_2H_5OH)	100mL			
	氰化金钾[$KAu(CN)_2$]		3.75		0.005mol/L
	氰化钠(NaCN)		30		
	碳酸钠(Na_2CO_3)		37.5		
	碳酸钾(K_2CO_3)				0.45mol/L
	氰化金(AuCN)			2.4	
	氰化钾(KCN)			12	0.035mol/L
	氢氧化钾(KOH)				0.8mol/L
	醋酸铅				0.015
	DMAB				0.05mol/L
	肼(N_2H_4)				0.25mol/L
温度/℃		室温	65～80	80	80

14.6.3　如何实现浸镀银?

浸镀银的用途与浸镀金相似。其镀液配方及工艺条件如表 14-13 所示。

表 14-13　浸镀银的镀液配方及工艺条件

组分及操作条件		铜					锌	
		1	2	3	4	5	1	2
组分浓度/(g/L)	氰化银(AgCN)	8				7.5	6	5.5
	硝酸银($AgNO_3$)		8	18	7.5			
	氰化钠(NaCN)	35				15		
	氰化钾(KCN)						4	3.8
	硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)		105					
	氨水($NH_3 \cdot H_2O$)		75mL					
	硫脲[$CS(NH_2)_2$]			250				
	亚硫酸钠(Na_2SO_3)				100			
	EDTA · 2Na				10			
	六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)				10			
工艺条件	pH 值			4				
	温度/℃	室温	室温	40	室温	室温	室温	室温
	时间/min			1				

第 15 章　化学镀层质量检验

15.1　镀层厚度检验

15.1.1　镀层厚度的检验方法有哪些？

化学镀后的产品，一般都应进行镀层厚度的检验。镀层厚度的检验方法较多，有重量法、液流法、点滴法、化学溶解法、阳极溶解法、轮廓仪法、磁性法、射线法、光学法、干涉显微镜法、光谱分析法、量表法、金相法等。概括地说，物理法测试也称为无损测试法；化学法测试也称为有损测试法。实践中，采用哪种方法测厚，应根据产品技术要求进行选择。

15.1.2　镀层厚度测量方法的选择原则是什么？

测量镀层厚度的方法很多，根据现场精度要求选择合适的镀层厚度测量方法，其主要原则如下：

1）在满足精度要求的前提下，尽量选择无损测试法来检测镀层的厚度。

2）根据镀层厚度范围选择测量方法和仪器。

3）对贵金属镀层或造价高的大型件尽量选择无损测试法来检测镀层厚度。

4）在满足现场要求的情况下，操作尽量简单方便。

15.1.3　如何用金相法进行厚度检验？

金相测量法是一种破坏性测量方法。金相测厚是用制备金相试样的方法得到镀层的横断面，在金相显微镜下，直接测得镀层厚度。

由于此法测量精度较高，重现性较好，通常作为镀层厚度测定方法中的仲裁方法。

1. 仪器

允许使用经过校准的、带有螺钉游动测微计或目镜测微计的各种类型金相显微镜。

2. 试样的准备

（1）各种受检镀件的取样方法和数量　按镀件的技术条件规定进行取样，除另有规定外，应在镀层易出现疵病处切割。切割方式应不影响化学镀层的完整性。

（2）边缘保护　为保护好试样边缘，以确保试样准确性，必须做好镶嵌工作。镶嵌前，镀层上应加镀厚度不小于 10μm 的其他镀层，以保护试样边缘。加镀镀层的硬度应接近待试镀层的硬度，其颜色应与待测镀层有所区别。例如，测量镀镍层时用镀铜层保护，测量镀铜层时用镀镍层保护，镀锌层可用镀锡层保护。

（3）试样的镶嵌　试样镶嵌时，应使切取之断面垂直于待测化学镀层。对于可受微热（小于 150℃）和微压（小于 200MPa）的镀层可采用热镶嵌；对于能受微压不能受热的镀层则采用机械夹持；对于既不能受热，又不能受压的镀层则采用冷镶嵌方法，

例如用环氧树脂加乙二胺进行固化。镶嵌材料与试样接触面应密合。

（4）试样的研磨与抛光　被研磨的表面应垂直于镀层表面；磨料依次由粗到细，最后使用的砂纸号应为280#以上；研磨操作方向应与镀层表面成45°角。每更换一次砂纸，需抹去试样表面上的前道研磨磨痕，而且研磨方向与前次方向呈90°角。

研磨后的试样，应在抛光机上抛光，抛光磨料为氧化铬或氧化铝。

（5）浸蚀　抛光后的试样，为了清晰地暴露镀层和基体金属，还需进行浸蚀。几种常用的浸蚀剂如表15-1所示。

表 15-1　几种常用的浸蚀剂

基体金属	待测镀层	浸蚀液组分
钢	铜、镍、铬 铜-锡合金	HNO_3（相对密度 1.42）　5mL C_2H_5OH（95%）　95mL
钢	锌、镉	CrO_3　20g Na_2SO_4　1.5g H_2O　100mL
铜及其合金	镍、铬	HNO_3（相对密度 1.42）　50mL C_2H_5OH（95%）　50mL
铜及其合金	锡、银、金 黑镍	HNO_3（相对密度 1.42）　30mL C_2H_5OH（95%）　70mL

浸蚀完毕后，试样先用清水冲洗，再用酒精洗，以热风快速吹干待测厚。

3. 测定

将浸蚀过的试样，放在金相显微镜上，以测量断面上镀层的厚度。在同一位置上，每次测量至少三次读数的平均值；如需要测定镀层的平均值，则应在镶嵌试样的全部长度上测五点，取其算术平均值。使用的放大倍数为：镀层厚度20μm以上，用200倍；镀层厚度20μm以下，用500倍。

15.1.4　如何用化学溶解法进行厚度检验？

化学溶解法适用于检验重量不超过200g的试样，其精度为±10%。所测镀层厚度是测定试样的镀层平均厚度。

试样上的镀层用相应的溶液溶解去掉。然后用称重法或化学分析法测定被溶解的镀层的重量，同时测量被溶解的镀层的那部分表面积，最后计算其镀层平均厚度。

1. 试样准备

为保证试验准确度，必须仔细认真地处理试样。即受检试样应用有机溶剂彻底脱脂；脱脂后，要用蒸馏水冲洗干净，吹干待检查。

2. 试验溶液

采用称重法时，选用的溶液不得浸蚀基体金属或中间镀层。所用的化学试剂应为化学纯级，均用蒸馏水配制。溶解法测厚所用的溶液成分如表15-2所示。

表 15-2　溶解法测厚所用的溶液成分

基体金属	镀层	溶液成分	含量/(g/L)	温度/℃	镀层金属重量测定方法
钢	锌	硫酸(相对密度 1.84)	50	18～25	称重法
		盐酸(相对密度 1.19)	20		
	锌	盐酸(相对密度 1.19)	880	18～25	称重法
		二氧化锑	20		
		水	200		
	铜及铜合金	铬酐	275	18～25	称重法
		硫酸铵	110		
钢、铜及铜合金	镍	发烟硝酸	浓硝酸	18～25	化学分析法
	银	硝酸(相对密度 1.41)	1 体积份	40～60	化学分析法
		硫酸(相对密度 1.84)	19 体积份		

3. 检验方法

1）将已称质量的试样，浸入相应溶液中溶解镀层，直接完全裸露出基体金属或中间镀层金属为止。取出试样，用水冲洗、干燥称重。

2）用化学分析方法时，待镀层完全溶解后，取出试样，用蒸馏水冲洗几次，冲洗水与原溶解水合并，分析溶解到该溶解中的镀层重量。

4. 平均厚度的计算

1）用重量法测定镀层重量时，镀层平均厚度按下式计算：

$$\delta = \frac{m_1 - m_2}{S\rho} \times 10^4$$

式中，δ 为镀层平均厚度，单位为 cm；m_1 为溶解前试样质量，单位为 g；m_2 为溶解后试样质量，单位为 g；S 为试样上镀层的表面积，单位为 cm^2；ρ 为化学镀层金属密度，单位为 g/cm^3。

2）用化学分析测定重量时，镀层平均厚度可按下式计算：

$$\delta = \frac{G}{S\rho} \times 10^4$$

式中，G 为化学分析测得的镀层质量，单位为 g；S 为试样上镀层的表面积，单位为 cm^2；ρ 为化学镀层金属密度，单位为 g/cm^3。

15.1.5　如何用阳极溶解法进行厚度检验？

阳极溶解法也称库仑法或电量法。它是在镀层表面的已知面积上，以恒定的直流电流，在适当的电解液中，以不锈钢电解池为阴极，以试样为阳极，通过阳极溶解镀层金属，当镀层金属溶解完毕，裸露基体金属或中间金属镀层时，电解池电压会发生突变，即表示测量已达终点。

镀层厚度根据镀层被溶解的面积、溶解镀层金属消耗的电量、镀层金属的电化当

量、密度，以及阳极溶解的电流效率计算确定。

1. 测量仪器

测量电解池如图 15-1 所示。

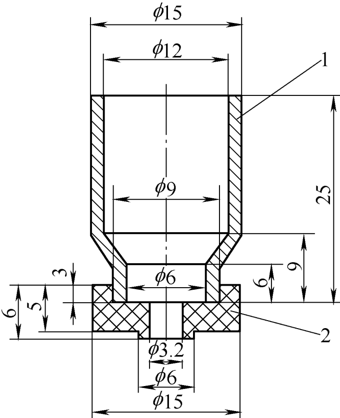


图 15-1　测量电解池

1—金属杯　2—橡皮垫

目前市售的库仑法测厚仪有武汉材料保护所研制的 DJH 型测厚仪等。电位连续测定法装置如图 15-2 所示。

2. 试样准备

试样准备与溶解法相同。

3. 试验溶液

试验用药品应为化学纯，在没有通电电解时，试验溶液对镀层金属应无化学腐蚀作用。镀层金属在使用的试验溶液中，阳极溶解电流效率应接近 100%。

阳极溶解法测厚的电解液如表 15-3 所示。

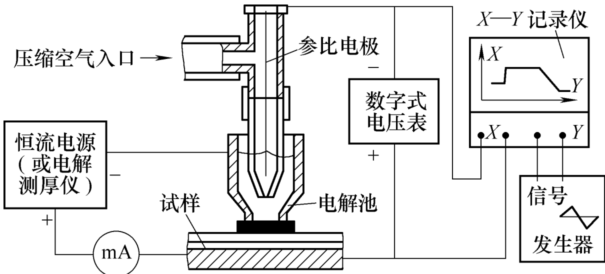


图 15-2　电位连续测定法装置

表 15-3　阳极溶解法测厚的电解液

基体金属	镀层	电解液组成	浓度/(g/L)
钢	铜	酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）	80
		硝酸铵（NH_4NO_3）	100
	镍	硝酸铵（NH_4NO_3）	30
		硫氰酸钠（NaCNS）	30
	银	硝酸钠（$NaNO_3$）	100
		硝酸（HNO_3）（相对密度 1.42）	4mL/L
	锡	盐酸（HCl）（相对密度 1.19）	175mL/L
		无水硫酸钠（Na_2SO_4）	100

4. 检验方法

1）按仪器说明书进行操作。

2）电路接通后，应注意恒电流仪的电流和电压变化情况，并做好记录。当电压发生突变时，说明镀层溶解完毕，终止试验；当观察试样没有完全溶解时，应视此次测试

无效，需重新取样试验。试验应在室温下进行。

5. 局部镀层厚度计算

定型仪器可直接从显示装置上读取厚度。

用图 15-1 装置仪器时，则镀层厚度按下式计算：

$$\delta = 100 \times \frac{ItE\eta_A}{S\rho}$$

式中，δ 为局部镀层厚度，单位为 cm；I 为电流，单位为 A；t 为溶解镀层所需时间，单位为 h；E 为镀层金属电化当量，单位为 g/(A · h)；A 为阳极溶解电流效率；S 为试样受检面积，单位为 cm^2；ρ 为镀层金属密度，单位为 g/cm^3。

计算式也可表示为

$$\delta = CIt$$

C 为常数，其数值可以用测量已知镀层厚度来确定。

该试验方法的精度一般在 ±10% 以内，但当镀层厚度大于 50μm 或小于 0.2μm 时，测量精度略低。

15.1.6　磁性测厚法的工作原理及特点是什么？

磁性测厚法的工作原理是镀层与基体有且只有一个是非磁性的，这样当探头测试时，磁通量或互感电流就会发生变化，用其线性变化值来测量镀层厚度。所谓磁性测厚仪就是指基体金属为磁性体，如钢铁；非磁性测厚仪就是指基体金属为非磁性体，如铜、铝件。

磁性测厚法对仪器操作程序有严格要求，否则将会影响测试结果的精度，所以必须严格按照仪器说明书进行测厚。

另外，值得注意的是，化学镀镍层中 Ni-P、Ni-B、Ni-P-Co 等合金具有磁性。但经过测试表明，镀层的磁性强弱取决于镀层中的磷含量和镀层热处理条件。当镀层中磷含量低于 8%（质量分数）时显示有磁性；当镀层中磷含量高于 8%（质量分数）时是非磁性的，但当处理温度高于 260℃时，镀层又有了微磁性。因此，当在钢铁等磁性材料上镀 Ni-P 合金后，只有在磷含量高于 8%（质量分数）时，才能用磁性测厚仪进行测厚，且应该在热处理前进行。

目前磁性测厚仪和非磁性测厚仪大致有如下产品：CH-1000MIKROTEST 磁性测厚仪（德国）、DHC-1 QCC-A 等。其测量误差为 ±（0.5～1）μm，可根据产品技术要求进行选购。

15.2　硬度检验

15.2.1　硬度检验时对镀层有什么要求？

由于化学镀层尤其是化学镀镍层、化学镀铬层硬度较高，且又较薄，因此不能用布氏、洛氏硬度法检验其硬度，应该用显微维氏硬度或显微努氏硬度试验检验镀层硬度。

为了避免显微维氏硬度或显微努氏硬度测试过程中，硬度计上的金刚石压头压穿镀

层，影响测试准确度，所以对化学镀层厚度以及所加静负荷有一定要求。当压头垂直镀层表面，用显微维氏硬度计测量时，镀层厚度应为压痕对角线长度的 1.4 倍；用显微努氏硬度计测量时，镀层厚度应为压痕对角线的 0.4 倍。

其次，被测试的化学镀层应光滑平整、无油污，并严格按金相试片要求进行制备。

15.2.2　维氏硬度与努氏硬度的区别是什么？

维氏硬度试验所用压头是金刚石四棱锥体，两个侧面的角均为 136°。维氏硬度值（HV）就是压力载荷除以金刚石四棱锥体压痕面积得的商值。测量维氏硬度的载荷可以选择任何值。但由于镀层很薄，压力载荷必须很小，才能保证其精确度。一般选用 5gf（1gf = 0.0098N）、10gf、20gf、50gf 载荷进行镀层硬度测试，这时压痕很小，必须在显微镜下读取压痕对角线（计算面积用），这个极小范围内的维氏硬度值，就是显微维氏硬度。

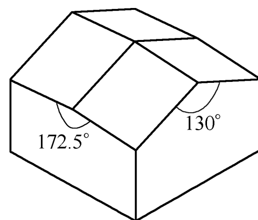


图 15-3　显微努氏硬度计四角棱锥形金刚石压头示意图

努氏硬度试验是维氏硬度试验方法的发展。其试验原理与维氏硬度相同，所不同的只是四棱锥形金刚石压头的两个侧面的角不相等，分别为 172.5°、130°，如图 15-3 所示。在试样上得到长对角线比短对角线长 7.11 倍的菱形压痕，只测量长对角线长度 L，就可根据公式计算镀层努氏硬度值（HK）。

15.2.3　维氏硬度和努氏硬度的计算方法是什么？

维氏硬度的计算公式：

$$\text{硬度 HV} = 1.854\frac{0.102F}{d^2}\times 10^6$$

式中，F 为施加于试样的负荷，单位为 N；d 为压痕对角线的长度，单位为 μm。

努氏硬度的计算公式：

$$\text{硬度 HK} = 14.229\frac{0.102F}{d^2}\times 10^6$$

式中，F 为施加于试样的负荷，单位为 N；d 为压痕长对角线的长度，单位为 μm。

15.3　结合强度检验

15.3.1　为什么要进行结合强度的检验？检验方法有哪些？

化学镀层与基体结合强度是指把单位面积的镀层从基体上剥离所需要的力。化学镀层与基体的结合强度是表面处理工作者十分关注的一个问题。如果结合强度不好，即使镀层其他性能再好也达不到化学镀的目的。

测试镀层结合强度的方法很多，目前常用的有钢刀（针）、弯曲法、冲击法、钢锉划痕法、线材绕圈法、热处理法等。虽然这些方法都属于定性法，不能完全可靠地反映化学镀层与基体结合强度，但是这些方法是现场经常使用的定性方法，是结合强度测试

的主要方法。可利用半定量法及定量法，对结合强度进行定量测定。

由于结合强度的检验都是破坏性的，所以这些试验是针对试样而言，或者说是针对新的工艺试验提出的检验方法，是考核新工艺是否可行的一个验收方面。对于生产中的产品，就无法进行镀层的结合强度检验，只能在镀槽中挂试片，最后对试片进行测试。

15.3.2 热震法检验镀层结合强度的原理是什么？

将有镀层的工件在箱式电阻炉加热 30～60min，然后在空气或室温的水中冷却。由于镀层和基体金属材质不同，收缩率不同，急冷后在镀层与基体间会产生一个分离的力。如果镀层结合强度不高，就会突起或脱落。

基体不同则加热温度不同：

钢	300℃ ±10℃
铜和铜合金	250℃ ±10℃
铝和铝合金	250℃ ±10℃
镀锌层	(180～200)℃ ±10℃
镀锡、铅及合金层	140～160℃

如果带有焊缝的镀件做加热试验时，其焊料熔点低于上述规定的温度时，则允许相应地降低加热温度。

15.3.3 如何用弯曲试验检验镀层结合强度？

1）将试样沿一直径等于试样厚度的轴，反复弯曲 180°，直至试样的基体金属断裂，镀层不应起皮、脱落。

2）将试样沿一直径等于试样厚度的轴，弯曲 180°，然后放大 4 倍，检查弯曲部分，镀层不允许起皮、脱落。

3）将试样夹在台钳中，反复弯曲试样，直到试样断裂，镀层不应起皮、脱落，或放大四倍检查，镀层与基体之间不允许分离。

4）将直径 1mm 或 1mm 以下的镀有化学镀层的金属线材，绕在直径为线材直径 3 倍的轴上；直径 1mm 以上的线材则绕在直径与线材相同的轴上，绕成 10～15 个紧密靠近的线圈，镀层不应有起皮、脱落现象。

15.3.4 拉力试验棒法检验镀层结合强度的原理和步骤是什么？

将试棒装入有机玻璃套内进行化学镀（见图 15-4a)，应尽量镀厚些（大于 0.5mm)，必要时也可以在化学镀层上用电镀法镀铜加厚，以利于试验的进行。

镀后将 B 部分车削掉（见图 15-4b)，然后装在专用夹具上（见图 15-4c)，在拉力试验机上进行拉伸试验。结合强度计算如下：

$$N = \frac{P}{S}$$

式中，P 为拉力，单位为 N；S 为试棒横截面积，单位为 mm^2；N 为结合强度，单位为 MPa。

15.3.5 改进的 Ollard 法检验镀层结合强度的原理和步骤是什么？

先在板材上化学镀 1.5mm 以上厚度镀层（见图 15-5a)，如化学镀达不到如此之厚

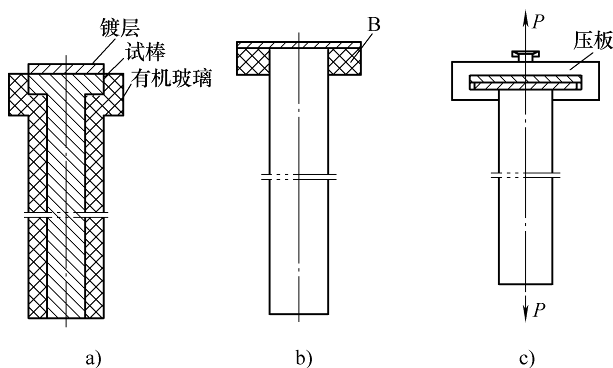


图 15-4　接力试验测镀层结合强度试验装置

a）试棒装卡　b）试棒电镀后形状图　c）检测示意图

度，则可在化学镀层上设法电镀其他镀层如镀铜，以保证总厚度达到 1.5mm，其后把试样加工成如图 15-5b 所示的测试试样，然后与压杆、垫块和螺钉进行装配（见图 15-5c），最后在专用夹具上进行测试（见图 15-5d）。此法仅适用于板材。

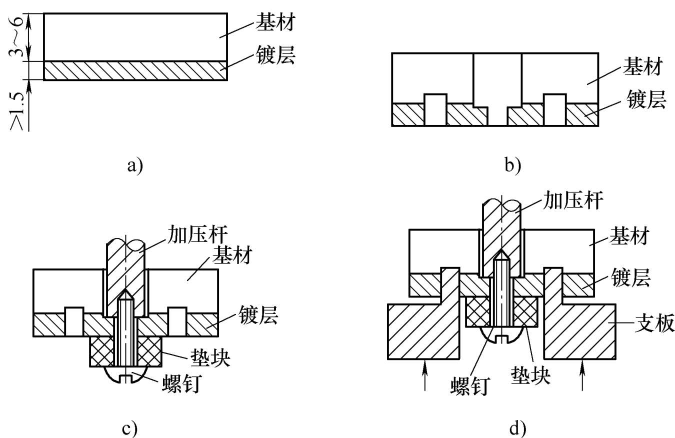


图 15-5　改进的 Ollard 法拉力试验

a）1.5mm 以上厚度镀层　b）测试试样　c）装配图　d）测试图

试验结果同棒式结果一样，即根据试验剥离面积、加压强度计算镀层结合强度。

15.3.6　切割检验法检验镀层结合强度的原理及步骤是什么？

1. 锉刀试验

将镀件夹在台钳中，用锉刀锉镀层的边棱，锉刀与镀层表面大约成 45°角，并由基体金属向镀层方向锉，镀层不得揭起或脱落。该试验只适用于较厚、较硬的镀层。

2. 磨损试验

用砂轮、磨床、钢手锯或锯床对镀件进行磨削或切割，锯磨方向是从基体金属向镀层，然后检查试样断面镀层结合情况。

3. 划线、划格试验

用一刀口为30°锐角的硬质钢划刀，在镀层表面上划两条相距2mm 的平行线或1mm 的正方形格子。观察划线间的镀层是否翘起或剥离。控制划线的压力，应使划刀一次就能划破镀层，到达基体金属。该方法适用于薄镀层。

对于机器部件中的轴型零件，化学镀镍后需进行机械加工，通常以机械加工（如磨削）不起皮为合格标准。对有镀层的镀件磨削时也有特殊的要求，如吃刀量不能太大，工作旋转的线速度应大于 10m/min 等。如果不能满足要求，则镀层很容易被磨削剥落，不能正确判断镀层质量。

15.3.7　如何用冲击试验法检验镀层结合强度?

做一试片，如图 15-6 所示。在液压万能力学性能试验机上，用直径为 20mm 的球状冲头以 0.2～0.5mm/s 的速度由基体向镀层方向冲压，当冲头冲进 1mm 或 2mm 时，立即停止，然后观察 A 处镀层剥离情况，来判断化学镀层结合强度。

这种试验方法不能准确地计算结合强度，只能根据试验机指针读数做试样之间的对比试验，所以此方法是半定量检验镀层结合强度的方法。

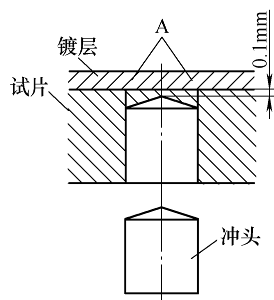


图 15-6　冲出试验片示意图

15.4　耐蚀性和耐磨性的检验

15.4.1　耐蚀性检验方法有哪些?

化学镀层的耐蚀性检验方法有户外曝晒试验和人工加速腐蚀试验两种。

户外曝晒试验包括农村大气曝晒试验、城市大气曝晒试验、城郊大气曝晒试验、工业性大气曝晒试验、海洋性大气曝晒试验等。

人工加速腐蚀试验包括中性盐雾试验、铜盐加速醋酸盐雾试验、醋酸盐雾试验、腐蚀膏试验、周期浸润试验、二氧化硫试验、硫化氢试验、电解腐蚀试验、潮湿箱试验等。

15.4.2　耐蚀性等级如何评定?

1. 腐蚀率的计算

用一块透明的划有方格（5mm×5mm）的有机玻璃或塑料薄膜，将其覆盖在试样镀层的主要表面上，计算方格总数 N，以及在这些方格中所含的腐蚀点的方格数 n。腐蚀率 r 按下式计算：

$$r=\frac{n}{N}\times 100\%$$

2. 耐蚀性评级

根据腐蚀率与评定等级的关系（见表 15-4）确定耐蚀性评级结果。表中，评定等级分 11 级，0 级为耐蚀性最差，10 级为耐蚀性最好。

表 15-4　腐蚀率与评定等级的关系

等级	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
腐蚀率（%）	0	$0<r\leqslant0.25$	$0.25<r\leqslant0.5$	$0.5<r\leqslant1$	$1<r\leqslant2$	$2<r\leqslant4$	$4<r\leqslant8$	$8<r\leqslant16$	$16<r\leqslant32$	$32<r\leqslant64$	$64<r$

15.4.3　外观和保护等级如何评定？

1. 评级原则

1）外观和保护等级评定适用于对基体为阴极的装饰性和防护性镀层。镀层对基体腐蚀的防护能力所评定的等级称为“防护”等级，而对试样经试验后全面的外观缺陷，所评定的等级称为“外观”等级。对于单纯的防护性阴极镀层，其外观等级可以省略。

2）试样检验结果用斜线（/）把两种等级分别记录，保护等级记录在第一位。

3）除记录试样级别外，还应注明影响评级的缺陷种类和严重程度。

2. 保护等级的评定

根据腐蚀缺陷所覆盖的面积按下式计算出保护等级：

$$R=3(2-\lg A)$$

式中，R 为保护等级；A 为缺陷占试样总面积的百分数（%）。

缺陷面积百分数与保护等级的关系如表 15-5 所示。

表 15-5　缺陷面积（%）与保护等级关系

等级	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
缺陷面积（%）	无缺陷	≤0.1	0.1 ~ 0.25	0.25 ~ 0.5	0.5 ~ 1.0	1.0 ~ 2.5	2.5 ~ 5	5 ~ 10	10 ~ 25	25 ~ 50	>50

腐蚀缺陷面积的判别可借助于试样照片及圆点图。

缺陷的类型与腐蚀环境有关。在海洋性气候下装饰性镀层往往倾向于腐蚀坑腐蚀，而工业性大气条件下，则大多产生针孔腐蚀。

3. 外观等级的评定

1）外观等级以保护等级为基础，但不能高于保护等级。

2）如果基体金属的腐蚀是仅有的缺陷，而没有影响到外观等级，则外观等级与保护等级同级；如果存在不属于保护等级的表面缺陷，则外观等级比保护等级低 1 级或 1 级以上。

3）外观损坏分为很轻微、轻微、中等、严重 4 个等级，其分类方式及评定原则如表 15-6 所示。

15.4.4　阴极性镀层加速腐蚀试验适用于什么情况？

阴极性镀层加速腐蚀试验适用于钢、锌压铸件基体上镀镍、铬或铜、镍、铬镀层在经过大气曝晒试验、盐雾试验、醋酸盐雾试验、铜盐加速醋酸盐雾试验、腐蚀膏试验后，所产生的各种不同的腐蚀结果的评定。该方法只考虑基体金属的腐蚀，它以 $25mm^2$ 作为面积的计算单位。

表 15-6　外观损坏级别及其外观等级评定原则

外观损坏级别	外观等级评定原则
很轻微	外观缺陷属很轻微的,其外观等级比保护等级降一级
轻微	外观缺陷属轻微的,其外观等级比保护等级降二级
中等	外观缺陷属中等者,其外观等级比保护等级降三级或四级
严重	外观缺陷属严重者,其外观等级比保护等级降五级或更多

鉴于化学镀镍、铬、铜层等也会做有关耐蚀性试验，所以化学镀层的耐蚀性评定，也借用于该方法。

腐蚀率的计算和耐蚀性评级见 15.4.2 题。

15.4.5　盐雾试验进行耐性检验的原理和方法是什么?

盐雾试验与曝晒试验相比耗费时间短，但其试验条件与工件所处环境相去较远，不能完全代表工件使用时的耐腐蚀情况。由于采用铜盐加速醋酸盐雾试验以及醋酸盐雾试验，其重现性较好，试验周期比原来的中性盐雾试验进一步缩短，因此得到广泛的应用。

（1）盐雾试验溶液的配制　各种盐雾试验溶液都应使用蒸馏水或去离子水，用分析纯的盐酸或氢氧化钠调整 pH 值。氯化钠中应不含镍和铜。中性盐雾试液 pH 值为 6.5 ~7.2；在中性盐雾试液中加入冰醋酸将 pH 值调至 3.1 ~3.3（如酸性调过则可用分析纯氢氧化钠调至 3.1 ~3.3），就可以配制成醋酸盐雾试验液；铜盐加速醋酸盐雾试液 pH 值与醋酸盐雾试验液相同，即为 3.1 ~3.3，区别在于后者需加入（0.26 ±0.02）g/L 的氯化铜（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$）。

（2）各种盐雾试验规范　各种盐雾试验规范如表 15-7 所示。

表 15-7　各种盐雾试验规范

类型条件	中性盐雾试验（ISO 3768）	醋酸盐雾试验（ISO 3769）	铜盐加速醋酸盐雾试验（ISO 3770）
盐液浓度 /(g/L)	氯化钠(NaCl)50 ±5	氯化钠(NaCl)50 ±5 加醋酸调 pH 值	氯化钠(NaCl)50 ±5 氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) 0.26 ±0.02 加醋酸调 pH 值
pH 值	6.5 ~7.2	3.2 ±0.1	3.2 ±0.1
箱内温度/℃	35 ±2	35 ±2	35 ±2
喷雾方式	连续	连续	连续
盐雾沉降率 /[mL/(h · $80cm^2$)]	1.5 ±0.5	1.5 ±0.5	1.5 ±0.5
试验周期/h	2,6,16,24,48, 96,240,480,720	4,8,24,48,96, 144,240,360,480,720	2,4,8,16,24,48,72, 96,144,240,480,720

（3）试验结果评定　试验结果按“阴极性镀层加速腐蚀试验的评定方法”进行。盐雾试验周期、合格标准应满足产品技术条件要求。

15.4.6　浓硝酸试验检验镀层耐蚀性的原理和方法是什么？

由于化学镀镍层具有较高的耐蚀性，因此，选择一个行之有效的试验法是必要的。目前普遍认为浓硝酸腐蚀试验可有效衡量化学镀镍层的耐蚀性，其方法如下：

（1）试样　尺寸为 50mm×25mm×2mm 的钢板，按化学镀镍（包括各种镍合金层）工艺进行镀镍，镀层厚 20～25μm，不做烘烤或热处理。

（2）试剂　浓硝酸（分析纯，1.42g/mL）。

（3）试验步骤

1）在 50mL 容量的玻璃杯中，倒入 40mL 浓硝酸。

2）将试样沿长边，一半浸入浓硝酸中，另一半暴露于空气中。

3）试样浸入时开始计时，至镀层表面出现第一个变色点为止，其持续时间以秒（s）表示。

该试验的事实说明变色点优先发生在镀层表面有缺陷处，高耐蚀性的镍磷合金在浓硝酸溶液中至少 30～180s 后才出现变色点。

这是一种适用于镍磷合金镀层的一种腐蚀检验法。然而，这是一种非标准试验方法，因为有关镀层的抗硝酸变色性和耐蚀性之间关系尚不完全清楚。

15.4.7　如何用腐蚀膏试验检验镀层的耐蚀性？

北方城市冬天为了交通安全防止路面滑，往往在地上撒一些盐来使路面积雪融化，这样做虽然使雪融化，保证汽车行驶安全，但却使汽车底盘一些零件加速了腐蚀。腐蚀膏试验法从中得到启迪，其腐蚀图像与汽车底盘上一些部件的腐蚀情况较接近。

（1）腐蚀膏成分（见表 15-8）

表 15-8　腐蚀膏成分

成分	硝酸铜 [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]	氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	氯化铵(NH_4Cl)	高岭土	蒸馏水
含量	0.035g	0.165g	1.0g	30g	50mL

（2）腐蚀膏的制备　将计算量的氯化铁、硝酸铜、氯化铵溶于 50mL 蒸馏水中，然后加入高岭土，充分搅拌均匀待用。因配好的高岭土会很快硬化，所以要现用现配。所用化学药品应为化学纯级。

（3）试验方法　试片应用有机溶剂清洗干净，最后用石灰水擦拭干净，以去除试片表面可能生成的氧化膜，接着用蒸馏水冲洗干净，之后涂抹腐蚀膏，膏的厚度0.08～0.2mm，在室温下干燥。

干燥后的试片移至温度为（38±2）℃，相对湿度为 80%～90% 的湿热箱内，并保证无凝露在试片表面上产生。连续暴露 16h 为一个周期。除放置试片和取出试片需要短暂间断外，湿热箱应连续运行。

若试验需要进行两个周期，则第一个周期结束后，用清水和海绵将试样上的膏剂清除干净，再用上述方法涂上新的腐蚀膏，重复循环试验。

（4）试样的检查与评定　钢铁试样上如出现的锈点不太明显，可以将此试样再放入盐雾箱中 2～4h，目的是使锈点扩大便于辨认；铝及锌制试样可直接观察其腐蚀情况。

试样腐蚀评级按“阴极性镀层加速腐蚀的评定方法”评定。

15.4.8　如何进行耐磨性的检验？

耐磨性是材料在一定摩擦条件下表现出的抗磨损能力。它不是材料固有的属性，而是一个系统的特性的表征。这个系统包括材料的硬度、结构及韧性，也包含所受外力作用形式，同时也与摩擦作用时的环境有关。因此，研究材料耐磨性是关系材料本身性质、摩擦力作用方式、工作环境（如是否有氧化作用）等系统工程问题。

常用的耐磨性表示方法是相对耐磨性，定义为

$$\text{相对耐磨性}=\frac{\text{标准材料的磨损量}}{\text{试验材料的磨损量}}$$

对于化学镀层的耐磨性测定方法介绍如下：

将 200mm×50mm 镀好的试样牢牢地固定在工作台上，与粘有砂纸（粒度自选）、直径 50mm、宽 12mm 的摩擦轮接触，摩擦轮与试样之间的接触压力为 29.4N，以行程 30mm、60 次/min 的频率往返进行均匀摩擦，最后以磨损前后试样质量或镀层厚度差来确定磨损量。

15.5　孔隙率检验

15.5.1　电图像法检验孔隙率的原理是什么？

测试时，试样接阳极，通电后溶解的金属离子通过镀层上的孔隙与测试纸上某些化学试剂发生反应，形成染色点，可根据测试纸上染色点数来判断镀层孔隙的多少。测试原理图如图 15-7 所示。采用此方法时，需要选择适当的电解液和具有特定反应的含化学试剂的试纸。



图 15-7　电图像法测试原理图

电图像法操作简单，显示迅速，显示的孔隙位置准确，因而是较好的测试方法。

15.5.2　如何用贴滤纸法检验镀层孔隙率？

（1）试液成分及测定备件（见表 15-9）

表 15-9　贴滤纸法试验溶液成分

基本金属	化学镀层种类	溶液成分	含量/(g/L)	粘贴滤纸时间/min	斑点特征
钢铁	铬、镍、铜	铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 氯化铵(NH_4Cl) 氯化钠(NaCl) 或铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 氯化钠(NaCl)	10 30 60 20 20	5～10	蓝色点——孔隙至钢铁

(2) 测定方法及注意事项　将化学分析用滤纸浸入到试验溶液中，使其能有效透过镀层孔隙直到基体，然后贴敷在已清洗干净的化学镀层上，待 5～6s 后，将滤纸取下来，观察滤纸上的蓝色斑点（基体为钢铁时）、红褐色斑点数（基体为铜或铜合金时），$1cm^2$ 内的孔隙数目，即为孔隙率：

$$孔隙率 = \frac{n}{S}$$

式中，n 为孔隙斑点数；S 为测试表面积，单位为 cm^2。

在计算孔隙率时，对斑点直径大小做如下规定：斑点直径在 1mm 以下，每点以一个孔隙计，斑点直径在 1～3mm 以内，每点以 3 个孔隙计；斑点直径在 3～5mm 以内，每点以 10 个孔隙计。一般以 3 次实验平均值作为试验结果。

15.5.3　如何用浸渍法检验镀层孔隙率？

浸渍法测定化学镀层孔隙率用的溶液及试验方法如表 15-10 所示。

表 15-10　浸渍法测定化学镀层孔隙率用的溶液及试验方法

基本金属	化学镀层种类	溶液成分/(g/L)	试验方法	显示颜色
钢铁	铬、镍、铜	铁氰化钾 10 氯化钠 20 白明胶 20	在温度保持25℃的浸渍液中，将试样浸泡 1～5min 取出观察	蓝色
铝	镍、铜	氢氧化钠 100 茜素磺酸钠 冰醋酸	在 90mL 沸水中溶解 1.5g 甲基纤维素，冷却，搅拌下加入 5mL 已预先溶有 0.1g 茜素磺酸钠的乙醇溶液，待使用 将试样浸入 NaOH 溶液中，停留 3min，水洗，浸入上述茜素磺酸钠溶液中，处理 4min 后，在室温下用冰醋酸处理直至紫色消失，留下的红色斑点表明孔隙	红色
铜	镍	冰醋酸 铁氰化钾	在 90mL 沸水中，溶解 1g 铁氰化钾和 1.5g 甲基纤维素 在室温下，将试样浸入冰醋酸中，停留 3min，再浸入铁氰化钾溶液中，停留 3min，出现棕色斑点，表明存在孔隙	棕色

15.6　氢脆检验

15.6.1　什么是氢脆？

在氢和应力联合作用下，而导致构件产生脆性断裂的现象称为氢脆。由于化学镀（包括电镀）以及酸洗等工序有析氢过程，氢向基体渗入会引起氢致脆性断裂。氢脆的敏感性是随形变速度的增加而降低的，并经过一段时间（孕育期）后才会发生断裂，所以又称它为应变时效型氢脆或氢致延迟断裂。鉴于氢脆的表现是延迟性的，所以不能用普通材料力学性能试验方法进行检验。

15.6.2　悬臂梁弯曲试验如何检验镀层氢脆？

1. 使用仪器

CBT-2 悬臂梁弯曲试验机（上海材料所制造）。

2. 试样尺寸

试样尺寸如图 15-8 所示。

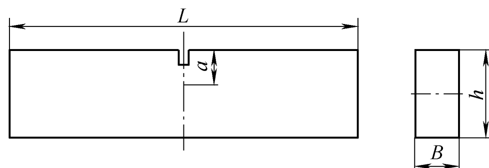


图 15-8　试样尺寸

L—长度　h—试样高　a—预制裂纹长度　B—厚度

为了满足脆性断裂的条件，符合断裂力学的要求，试样的厚度 B 应满足如下条件：

$$B \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)$$

式中，K_{IC}为材料的断裂韧度。可以通过试验测得，也可以查表得到，单位为 MPa · $m^{1/2}$；R_{eL}为材料的下屈服强度，单位为 MPa。

另外对试样各尺寸还有如下要求：试样长度 $L \geqslant 5h$；试样高度 $h \geqslant 2B$；裂纹长度 $a = B$。人工预制裂纹方法是，首先在试样中心部位用线切割切出宽 0.5～1mm、深 6～8mm 的一道缝，然后在疲劳试验机上预制裂纹，使 $a = B$。

综上所述，试样尺寸的确定，首先应知道材料的 K_{IC}和 R_{eL}，然后确定试样厚度，再根据厚度来确定长度、高度、裂纹尺寸。将多个这种试样进行化学镀，然后进行悬臂梁弯曲试验。

3. 试验方法

（1）多试样法　在大于 K_{IHEC}（氢脆临界应力场强度因子）的条件下，由大至小选择不同的初始断裂强度因子 K_{Ii}进行加载，即可得出各种不同的 K_{Ii}；根据氢含量-断裂时

间关系图，可绘制 K_{li}-时间曲线图。并根据产品技术条件规定去鉴定此批化学镀镍试样由于渗氢而使门槛值降低多少。

（2）单试样　先选择某一比 $K_{\mathrm{I\,HEC}}$ 值低的 K_{li} 值进行加载，至规定的时间（如 200h），如果试样不断，则对此试样增加一定载荷，至规定时间，如仍然不断，继续增加载荷至规定时间，直至试样断裂。把断裂前一次加载时所对应的 K_{li} 值定为 $K_{\mathrm{I\,HEC}}$ 值。同样可以此来鉴定化学镀镍对门槛值的影响。

（3）试验装置及计算公式　悬臂梁弯曲试验装置原理图如图 15-9 所示。

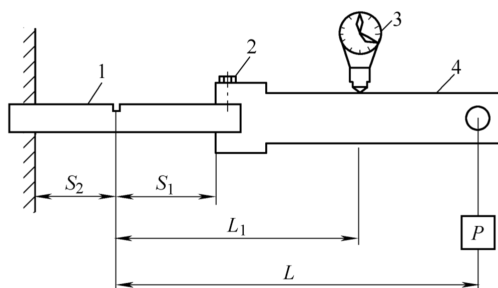


图 15-9　悬臂梁弯曲试验装置原理图

1—试样　2—螺钉　3—计时器　4—悬臂

$$K_{li} = \frac{1.277}{3/2Bh}\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^3 - a^3}$$

$$a = 1 - a/h$$

式中　K_{li} 为初始断裂强度因子，单位为 $\mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$；$B$ 为试样厚度，单位为 mm；h 为试样高度，单位为 mm；a 为裂纹长度，单位为 mm。

15.6.3　如何用缺口常温持久定载静拉伸试验检验镀层的氢脆？

根据氢脆的特征，选择具有持久、定载、静拉伸功能的 RL-W-4 型蠕变试验机来进行检测试验。

1. 试样尺寸及要求

试样尺寸如图 15-10 所示，试样加工关键是缺口尺寸的精度，所以缺口尖端处的 $R = 0.25$mm，应认真加工和测量，否则将影响试验结果。

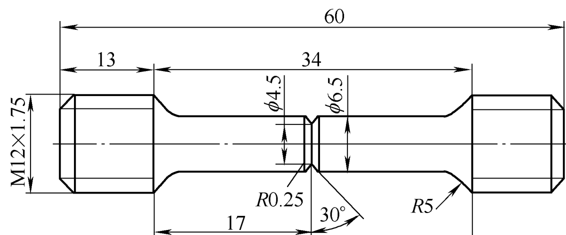


图 15-10　延迟断裂试棒尺寸

2. 关于静载应力的选择

首先测定试片原始材料的缺口断裂强度 σ_{F1}，由于缺口处受三向拉应力，所以 σ_{F1} 大于材料的抗拉强度 R_m。然后选定试片化学镀层后的缺口试验强度 σ_{F2} 值。σ_{F2} 选得过低则会延长拉伸时间，甚至拉 1000h 后仍不断，使试验无法进行下去；如选得过高，则会迅速断裂，不能说明问题。试验静载荷应根据化学镀工艺渗氢量高低和材料的 σ_{F1} 高低来选取。

实验结果表明，当材料的 σ_{F1} 偏高（如 1800MPa 以上），化学镀渗氢量较高（如高于 10mg/L），σ_{F2} 应选低些，即 σ_{F2} 选 60%～70% 的 σ_{F1}，当材料强度较低时，则 σ_{F2} 应选 80%～90% 的 σ_{F1}。

当选用不同的 σ_{F1} 值，试样断裂时间也会不同。多组试样就能做出一个时间-应力曲线，如图 15-11 所示。从图中我们发现当氢含量为 2mL/100gFe 时，在 1470MPa 左右有个门槛值（低于此应力，认为不会发生氢脆断裂）；当氢含量为 4mL/100gFe 时，在 980MPa 左右有个门槛值。当构件所受应力高于门槛值时，构件就会发生氢致延迟断裂。

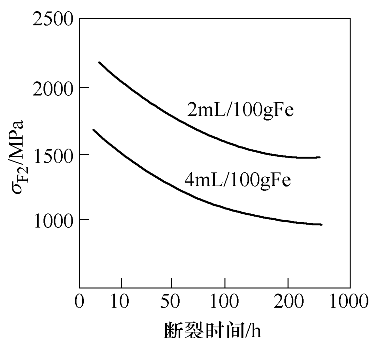


图 15-11　氢含量、应力与断裂时间的关系

构件材料的抗拉强度 R_m 与缺口强度是有线性关系的，所以通过这种曲线很容易算出在一定氢含量时，构件的允许使用应力。这种试验方法具有较高的实用性。

但是，应该指出的是，由于缺口试样截面上应力应变分布不均匀，尤其是经化学镀镍及酸洗后，这种不均匀性有所增加，所以试验结果分散性较大，故应取较多试样进行平行试验。可选择多台蠕变试验机，同一时间，在相同条件下，对多个试样进行试验，然后取其平均值，从而得到科学的实验数据。

3. 氢脆临界应力场强度因子 $K_{\mathrm{I\,HEC}}$ 门槛值的计算

冈村弘之等人计算门槛值 $K_{\mathrm{I\,HEC}}$ 是根据缺口试验的临界应力 σ_{FC} 来计算的，即

$$K_{\mathrm{I\,HEC}} = \sigma_{FC}\sqrt{\pi b}F(b/R)$$

$$\sigma_{FC} = \frac{P}{\pi b^2}$$

$$F(b/R) = \left[1 + \frac{1}{2}\frac{b}{R} + \frac{3}{8}\left(\frac{b}{R}\right)^2 - 0.363\left(\frac{b}{R}\right)^3 + 0.731\left(\frac{b}{R}\right)^4\right]\sqrt{1 - \frac{b}{R}}$$

式中，σ_{FC} 为临界应力，单位为 MPa；P 为 FC 对应的拉力，单位为 N；b 为试样缺口处半径，单位为 mm；R 为试样半径，单位为 mm；F 为计算系数。

试样缺口处半径 2.25mm，试样半径 3.25mm。通过试验及计算结果，就可得出化学镀层对构件断裂韧度影响程度。

15.7　钎焊性、应力检验

15.7.1　如何进行钎焊性检验？

镀层表面被熔融焊料润湿的能力称为钎焊性。由于化学镀层应用于电子元件，所以要求其具有较好的钎焊性。评定镀层的钎焊性能的方法有流布面积法、润湿时间法、润湿称重法、蒸汽考验法等。

1. 流布面积法

将一定质量的焊料放在待测的化学镀层试样上，滴上几滴松香异丙醇焊剂，把试样放在电热板上加热至 250℃，保持 2min，取下试样，然后用仪器测量焊料流布的面积，虚焊部分不能计算在内。流布面积越大，则钎焊性越好。

2. 润湿时间法

取 10mm × 10mm 化学镀试样 10 块，先向其浸入松香异丙醇焊剂，然后浸入 250℃熔融的焊料中，浸入时根据其润湿时间不同，从 1 ~ 10s 编号，然后立即取出。

评定方法：观察试样全部润湿所需的时间（钎焊后的镀层表面应平滑，没有不连续的地方，没有虚焊现象），以最短时间润湿焊料为最佳。2s 以内润湿好的试样其钎焊性为最好；10s 润湿的为最差。

上述两种试验方法通常采用的焊料成分（质量分数）为 Sn60%、Pb40%，焊剂为 25%（质量分数）的松香、75%（质量分数）异丙醇的中性焊剂。

15.7.2　内应力对镀层有什么影响？

很久以前人们就发现镀层中存在内应力，化学镀镍层也存在应力。镀层收缩产生的内应力称为拉应力，镀层伸长产生的内应力称为压应力。这种内应力是在镀层沉积过程中产生的，化学镀结束后，应力也不会消失，因此有时也称其为残余应力。

内应力对镀层的性质有一定影响。较大的拉应力或压应力，都会使镀层脆性增加；过大的拉应力有时会使镀层产生裂纹，严重时会使镀层脱皮；过大的压应力会使镀层与基体的结合力较差，可能发生起泡现象；没有应力或稍有压应力能有效避免镀层起皮现象。因此，在添加各种添加剂时，应注意是否对镀层的应力产生影响。对于表面处理工作者而言，测定镀层的内应力是项重要工作。

15.7.3　如何测量镀层内应力？

测量镀层内应力的方法有许多，如螺旋收缩仪、电阻应变法、应力仪、带式收缩仪、X 射线衍射法等。近来通过较精密的 X 射线衍射仪，能较精确地测定镀层应力，但使用并不普遍。带式收缩仪是用一薄而窄的金属片，一面绝缘，另一面进行化学镀。化学镀时，上端固定，下端呈自由状，用有机玻璃槽作为试验槽。通过放大装置或直接观察试片下端偏转情况，确定应力的大小及性质（属拉应力还是压应力），如图 15-12 所示。由于应力性质不同，将发生如图 15-13 所示的三种情况：当存在拉应力时，试片向镀层方向偏转；当存在压应力时，试片背向镀层偏转；当无应力时，试片保持平直状态。

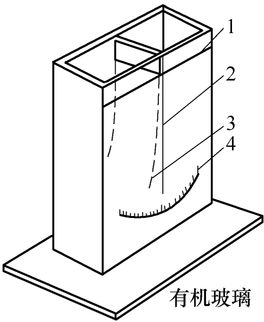


图 15-12　直观法镀槽示意图

1—液面线　2—垂直基准线

3—试片　4—偏转量标尺

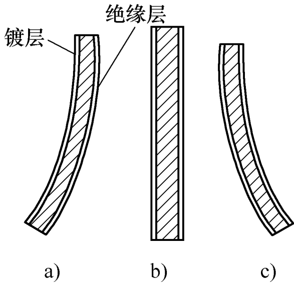


图 15-13　内应力造成试片偏转示意图

a）拉应力　b）无应力　c）压应力

对于图 15-12 的试验结果，有如下经验计算方式，可进行内应力值的定量计算：

$$S = \frac{1}{3} \times \frac{Et^2 Z}{dL^2}$$

式中，S 为镀层内应力，单位为 MPa；E 为基体材料弹性模量，单位为 MPa；t 为基体试片厚度，单位为 mm（限制小于 1mm）；Z 为试片下端偏转量，单位为 mm；d 为镀层厚度，单位为 mm；L 为试片电镀面的长度，单位为 mm。

15.8　电磁学性能

15.8.1　磁性能测试包括哪些内容？

化学镀镍磷合金层尤其是高磷镀层具有良好的磁性能，在镀层中加入强磁性的铁、钴元素，可以使其磁性能进一步提高。化学镀镍层优良的磁性能，使其在电子领域得到了广泛的应用。

磁性能的测试主要是通过测定电信号来完成。磁性能测试过程包括绘制磁滞回线、磁导率曲线及起始磁化曲线，然后通过该曲线测定化学镀镍层的矫顽力 H_c、剩磁 B_r、饱和磁感应强度 B_s、起始磁导率 μ_i、最大磁导率 μ_m、磁滞损耗 P_u、相对磁导率（弱磁材料）。

15.8.2　怎样测定镀层电阻率？

化学镀镍层以其优异的电磁学广泛应用于电子工业领域，因此对镀层电阻率进行测定十分必要。

电阻率测定方法为：选取表面相距 3cm 完整的镀层，为使测量时电流在镀层表面分布均匀，用两个铜条压在镀层表面并用万用表测量表面电阻 R。单位长度的电阻 R_m 计算公式如下：

$$R_m = \frac{R}{l}$$

式中，长度 l 取为 3cm。

为保证测量精度，实验中对同一镀层做三次测量，单位电阻取其平均值；基体尽量采用非导电性基体，避免对镀层表面电阻的影响，则镀层电阻率 ρ 为

$$\rho = \frac{R}{\delta dl}$$

式中，ρ 为镀层电阻率，单位为 Ω/m^3；R 为镀层表面电阻，单位为 Ω；d 为铜条长度，单位为 m；δ 为镀层厚度，单位为 m；l 为表面相距，单位为 m。

15.8.3　如何测试镀层表面的钝化膜?

金属或金属镀层的表面形成的钝化膜通常都是一层氧化物（或水合氧化物）或者氢氧化物的极薄膜层。通常而言，金属氧化膜具有半导体的特性，当氧化膜与电解质溶液接触时，半导体膜与溶液将分别带上异号电荷，半导体膜的过剩电荷分布在空间电荷层内，在空间电荷层显示耗尽层时，空间电荷层电容（C_{SC}）与电位（E）可以用 Mott-Schottky 理论来描述。

使用 SP-150 电化学测试系统对所制取的钝化膜进行测试，测试条件要求在 pH 值为 6.8，3.5%（质量分数）的 NaCl 溶液中，室温条件下进行阶跃 EIS 曲线测试。测试电压范围为：-1.0～1.0V（相对于开路电压），阶跃幅值为 25mV，即在测试的电压范围（共 2.0V 的区间）内分为 80 个阶跃，从而完成 EIS 测试。测试频率范为：1～100kHz，交流信号的幅值为 10.0mV。

第 16 章　化学镀车间设计与设备

16.1　化学镀车间设计与设备基础知识

16.1.1　为什么要求化学镀设备具有多样性?

化学镀设备对镀层质量、生产成本有重要影响，对化学镀工业生产能否正常进行关系重大。化学镀镍生产线与电镀基本相同，有挂镀生产线，也有滚镀生产线；有简单的手工操作生产线，也有微机控制的自动生产线。在溶液补充方式上有间歇的，也有连续的。其基本设备由镀槽、过滤设备、加热设备、补充调整、搅拌设备和自动控制等设备所组成。

在化学镀的车间设计中，要求设备具有多样性，主要原因有以下几种。

1）镀层种类的多样性。实际生产中每种镀层都对磷含量、其他合金组分的含量及性能参数有着具体的要求。

2）镀层用途的多样性。化学镀层是典型的功能性镀层，具体的工件对某些性能有着严格的要求。例如，耐磨性镀层就要求很好的硬度和减磨性，耐蚀性的镀层就要求极低的孔隙率，磁性与非磁性镀层就要求严格地控制磷含量，超精密件就需要严格控制镀层的厚度，用于薄膜电阻的多元合金镀层就要求严格控制各组分的含量，而那些镀在非金属上的镀层就要求在热膨胀系数上尽可能和基体匹配。

3）溶液补加与调整方式的多样性。最简单的也是最原始的镀液调整与补加方式是根据经验对溶液的组分及 pH 值进行补加与调整。目前一些厂家使用的仍旧是依据对镀液中镍离子的间隔测试结果，按次磷酸根与镍的消耗比对镀液进行补加与调整。较为先进的调整与补加方式是采用在线的连续测试与连续补加的生产方式。镀槽的温度、溶液的组分的补加、溶液 pH 值、溶液的连续净化等众多参数都能得到严格的控制，在这种生产方式中可以获得性能优异的镀层。

4）所镀工件材料的多样性　化学镀可以在钢铁件上进行，也可以在各种非铁金属、陶瓷及塑料件上进行，甚至还可以在植物和昆虫上进行。这种工件材料的多样性决定了镀前处理方式多种多样。

5）所镀工件尺寸的多样性。工件尺寸的不同对化学镀镍车间的设计有着根本不同的要求：尺寸大的工件要求车间有一定的高度和面积，而细小的工件特别是集成块和粉体上的化学镀对车间的高度和面积没有特别的要求，只是要求特别清洁的生产环境。

16.1.2　化学镀车间设计的特点是什么?

化学镀在车间设计上与电镀大同小异，只是在化学镀车间设计上要考虑到在化学镀镍槽附近要留有充分的空间，其原因是化学镀属于亚稳态体系，一旦分解就会造成大量

的损失，因而往往设置一个备用镀槽。另外，化学镀槽都需要做保温处理，并需要一定的空间。在主镀槽侧往往还设置净化与再生槽，镀槽附近需放置自动检测设备、补加所需要的浓缩液等。对于化学镀镍来说，在采用不锈钢镀槽的时候有时还采用双槽系统，即一个镀槽在进行化学镀，一个镀槽在硝酸溶液中进行镀槽壁上的化学镀镍层的退镀及不锈钢槽体的钝化。同时化学镀反应要析出大量的氢气，高温下镀液会迅速挥发，因而要留有一定的空间来设置抽风装置。图 16-1 所示为化学镀镍车间平面示意图。

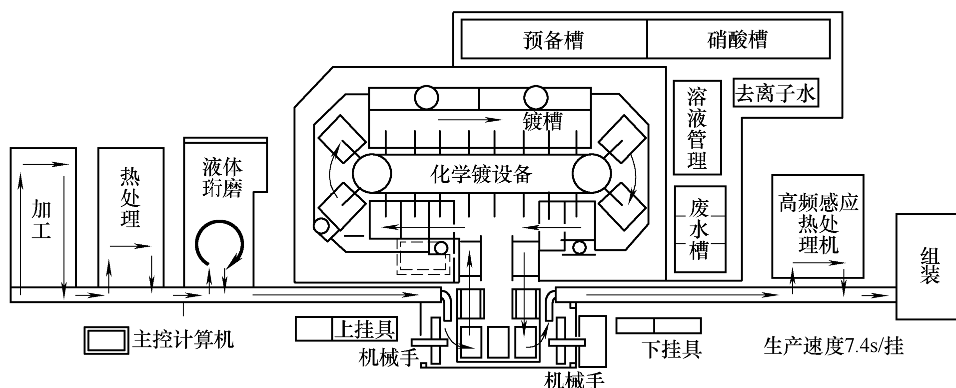


图 16-1　化学镀镍车间平面示意图

16.1.3　如何实现化学镀槽液的 pH 值自动控制？

化学镀槽液的 pH 值控制是通过玻璃电极和参比电极将溶液中的氢离子浓度转换成电势来实现的。用于测量溶液中 pH 值的玻璃电极，其敏感膜是一个玻璃球泡，玻璃膜表面在水溶液中形成水化凝胶层，仅对氢离子敏感，而不受其他离子的干扰。在实际测量中要使 pH 值与电极电位产生联系，就要涉及使用变换器——电极。用来提供电位标准的电极称为参比电极。当测量与 pH 值对应的电极电位时，总是以另一个电极为标准，并与之组成测量电池。常用参比电极为甘汞电极和 Ag-AgCl 电极。测量仪器的原理如图 16-2 所示。

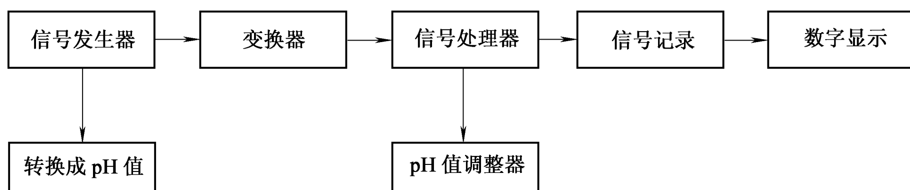


图 16-2　测量仪器的原理

（1）信号发生器　溶液中产生分析信号，信号源就是溶液中氢离子浓度，把此信号输入到变换器。

（2）变换器　负责将分析信号变换成毫伏电信号并放大。

（3）信号处理器　当输入的信号（与 pH 值相对应）偏离指定的 pH 值时，就通知

pH 值调整器进行 pH 值调整（实际是控制加酸加碱的电磁阀）。

（4）数字显示　可以采用表头、记录仪、数字显示器等显示。

16.1.4　液位的自动控制如何实现？

由于化学镀槽温度高，溶液蒸发较快，所以控制溶液体积是十分必要的。通过液位传感器可实现液面控制，控制过程是：当液面达到某一个位置时发出一个信号给控制计算机，由计算机控制电磁阀门的启动或停止，从而自动将液面保持在某一规定范围内。目前市场上供应给电镀及废水处理用的液面控制仪，基本上可以用于化学镀镍车间，不过对传感器的测头会提出耐酸碱及耐热（100℃）等特定的要求。

16.1.5　如何实现溶液温度的自动控制？

为了提高镀层质量和节约能源，应对热水槽、化学镀槽、中和槽、除油槽等槽液温度进行自动控制。实现槽液温度控制的仪器十分简单，传感器使用热电偶，通过温度指示控制仪来控制加热器及冷却水阀门，但是想要做到准确控制不太容易。因为热电偶→温度指示控制仪→加热器启动（停止）、冷却水开关，需要一定的调整试验后才能达到预期效果，不管提高槽液温度还是降低槽液温度都需要一段时间，即时间常数，所以即使及时启、停加热器也不可能立即提高或降低槽液温度。因此，必须调试好时间常数，即当温度接近上限时，应提早关闭加热器或打开冷却水阀；当温度接近下限时，应提前启动加热器或关闭冷却水阀。

16.1.6　如何进行溶液成分的自动检测与控制？

液面、温度、pH 值的自动检测控制是比较容易实现的。而实现溶液成分的自动检测与控制是比较困难的。电化学分析方法及光谱分析技术的突飞猛进，使镀液成分的自动检测分析得以实现。如用离子选择电极法及原子吸收光谱技术，可以对溶液中的 Ni^{2+}、Na^{+}进行自动分析，并根据分析结果进行补给。

由于化学镀过程中金属离子不断减少，而金属离子的补充不能像电镀时那样由阳极的溶解来补给，另外还原剂及添加剂等的不断消耗，还需要及时补充，所以对化学镀液成分进行连续自动补给是十分必要的。图 16-3 所示的自动补给系统是由检测部分和补给部分组成的。检测部分包括自动采样、自动分析记录，能将分析结果迅速反馈给补给

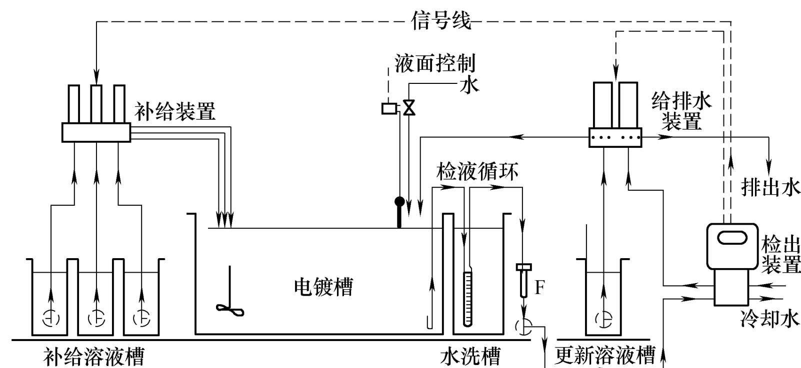


图 16-3　自动补给系统示意图

部分，并自动计算出补给量，对镀槽进行自动补给。自动补给系统用吸光光度法进行镍离子的连续定量分析，根据分析结果对还原剂、pH 值调整剂、添加剂等进行自动补给。此系统还能从成分的分析结果和补给液的消耗量，对镀液蓄积的反应副产物、亚磷酸盐、硫酸盐的生成量进行自动计算。操作人员可以按蓄积的反应副产物的含量进行必要的处理。

16.2　镀液加热设备

16.2.1　镀液升温及保温热量如何计算？

加热镀液所需要的热量包括镀液升温所需热量、工件进出槽时带出的热量，以及液面、槽壁所散发的热量。

镀液升温每小时所需的热量 Q_1 可由下式近似计算：

$$Q_1=\left[\frac{v_1 d_1 c_1(t_2-t_1)}{h}+v_1 q_1\right]\beta$$

式中，Q_1 为镀液升温每小时所需的热量，单位为 kJ/h；m 为镀槽工作体积，单位为 L；d_1 为溶液密度，单位为 kg/L；c_1 为溶液比热容，单位为 kJ/(kg · ℃)，对于水及一般溶液，可取 $d_1c_1=4.18$；t_2 为工作温度，单位为℃；t_1 为起始温度，单位为℃；h 为升温所需的时间，单位为 h；q_1 为单位体积溶液每小时散热平均值，单位为 kJ/(L · h)；β 为附加热损失系数，有保温层的槽取 1.1 ~ 1.15，无保温层的槽取 1.15 ~ 1.3。

保温时每小时所需的热量 Q_2 主要包括零件进槽时加热所需的热量，由下式计算：

$$Q_2=[w_2 c_2(t_2-t_1)+v_1 q_1]\beta$$

式中，Q_2 为保温时每小时所需的热量，单位为 kJ/h；w_2 为单位时间放入槽内零件重量（包括挂具和吊兰），单位为 kg/h；c_2 为工件比热容，单位为 kJ/(kg · ℃)，钢铁取 0.5；t_1 为零件入槽前的温度，单位为℃；q_1 为温时单位体积每小时耗热量，单位为 kJ/(h · L)。

16.2.2　如何用煤气加热镀液？

用煤气加热产生热水，再用换热器加热镀液，或者直接用煤气加热镀液，其煤气消耗量可按下式估算：

$$V_g=\frac{Q}{\Delta H_g \eta}$$

式中，V_g 为煤气消耗量，单位为 m^3/h；Q 为溶液升温或保温时所需热量，单位为 kJ/h；ΔH_g 为煤气的发热值，单位为 kJ/m^3，对于城市煤气，可取 13376kJ/m^3；η 为效率，取 0.25 ~ 0.3。

例如，直接用煤气将 100L 镀液在 1h 内从 20℃加热到 90℃，效率取 0.25，所需要的煤气为

$$V_g=\frac{Q}{\Delta H_g \eta}=\frac{31060}{13376\times 0.25}m^3/h=9.3m^3/h$$

16.2.3　如何对镀液进行电加热?

电加热成本较高，且局部温度高，容易引起镀液不稳定，故采用电加热时应加强对镀液的搅拌。一般采用电热管直接插入镀液加热。所采用的电热管外壁最好选用石英玻璃或 95 玻璃，可防止镍层在其表面沉积。现在有一种聚四氟乙烯电加热管，是一种新型的耐腐蚀电加热器，它具有优异的耐腐蚀性和抗老化性及较好的挠曲性能，不易烧毁，使用寿命较长，且可制成各种形状，适合无蒸汽的工厂使用。

电加热功率的计算：

$$N = \frac{Q}{3594.8 \times 0.81}$$

式中，N 为电加热功率，单位为 kW · h；Q 为溶液升温或工作时所需热量，单位为 kJ/h；3594.8 为热功当量，单位为 kJ/(kW · h)；0.81 为效率。

例如，用电热管直接将 100L 镀液在 1h 内从 20℃加热到 90℃所需的电功率为

$$N = \frac{Q}{3594.8 \times 0.81} = \frac{31060}{3594.8 \times 0.81}\text{kW} \cdot \text{h} = 10.7\text{kW} \cdot \text{h}$$

16.2.4　如何对镀液进行蒸汽加热?

蒸汽加热时蒸汽的表压一般为 0.2 ~ 0.3MPa。常用加热方式有蒸汽加热和管式换热器加热。蒸汽加热一般采用金属管作为换热器。但在化学镀镍时，金属管上易沉积镍层，因此必须对换热器进行钝化或进行阳极保护。如果采用聚四氟乙烯换热器则可以避免这个问题，但换热效率稍低，一次性投资较高。化学镀镍采用蒸汽直接冷凝式加热的方法，已在一些工厂使用中取得了较好的效果。一方面其加热效率高，接近 100%；另一方面，不用换热器，投资少。由于工作温度高，镀液的蒸发量大于冷凝水的增加量，不用担心溶液体积增加，镀液被稀释的问题。因此适合有蒸汽的工厂使用。其缺点是噪声较大，应采用减压的方法或设置消音器来降低噪声。

根据镀液升温所需的热量或镀液保温所需要的热量，再根据蒸汽的凝结热，可计算镀液升温或保温每小时需要消耗的蒸汽量：

$$W = \frac{Q}{\Delta H_c}$$

式中，W 为蒸汽消耗量，单位为 kg/h；Q 为加热或保温所用的热量，单位为 kJ/h；ΔH_c 为蒸汽的凝结热，蒸汽压力为 0.3MPa 时，$\Delta H_c = 2133$kJ/kg。

以下以 100L 化学镀镍溶液为例，计算 1h 内从 20℃加热到 90℃所需要的热量和蒸汽的数量。

已知 $V_1 = 100$L，$d_1c_1 = 4.18$，$t_2 = 90$，$t_1 = 20$，$q_1 = 18$，β 取 1.15

代入镀液升温计算公式中得

$$\begin{aligned} Q &= [100 \times 4.18 \times (90 - 20)/1 + 100 \times 18] \times 1.15\text{kJ/h} \\ &= (29260 + 1800) \times 1.15\text{kJ/h} \\ &= 31060\text{kJ/h} \end{aligned}$$

计算所需要的蒸汽量：

$$W = \frac{Q}{\Delta H_c} = (31060/2133)\text{kg/h} = 14.6\text{kg/h}$$

即要将 100L 镀液在 1h 内由 20℃加热到 90℃需要蒸汽为 14. 6kg。

16. 2. 5　柴油加热和热水加热的特点和方法是什么?

1. 柴油加热

柴油加热方式与煤气加热方式相同。柴油消耗量可按下式估算:

$$W_d = \frac{Q}{\Delta H_d \eta}$$

式中, W_d 为柴油消耗量, 单位为 kg/h; Q 为溶液升温或工作时所需热量, 单位为 kJ/h; ΔH_d 为柴油的发热值, 单位为 kJ/kg, 取 42100kJ/kg; η 为效率, 取 0. 25 ~0. 3。

2. 热水加热

在一般加热器中, 理论上都应通入水蒸气, 然而许多工作者却认为热水比水蒸气更有效。当水温很高时, 在热交换器效率也很高的条件下, 镀液有时甚至会达沸腾状态。用热水加热成本也最低。

16. 2. 6　蒸汽式加热器有什么特点?

最常使用的蒸汽式加热器的类型有: 聚四氟乙烯管、热交换器、板管式、过热水和双锅炉式。聚四氟乙烯对所有的镀液、除油液、浸蚀液都是惰性的, 但其成本高, 易脆裂, 并且随时间的延长脆性不断加强, 因而较少使用。热交换器最常用的材料是不锈钢或钛, 因它安装于槽外, 使槽的可利用空间达到最大。用热交换器加热使镀液升温快, 但热交换器上因镀液的流过会沉积一层镀层, 所以设计安装热交换器时, 必须先用硝酸溶液进行有效的清洗和钝化。板管式加热器, 成本低, 但易于被镀覆, 使用前必须经过钝化处理。由于它占据槽内空间较大, 同时管和槽壁之间引起“热点”, 一般不常用。双锅炉式加热, 加热效率低、升温时间短, 排除了使用槽底管的可能。双锅炉式加热可以用于对热点敏感的镀液进行加热。

16. 2. 7　浸入式电加热器的特点是什么?

浸入式电加热器通常用不锈钢制成。其主要优点是投入成本低, 易于安装。浸入式电加热器的主要缺点是: 加热器上会沉积镀层; 溶液太少时会引起火灾; 电热器接地不好会引起电击、散漏电流电镀等问题; 电阻丝缠在不锈钢套上会引起短路。和其他浸入式电加热器相比, 不锈钢成本更低。对于溶液与其他材料一接触就发生反应的系统, 一般采用浸入式石英加热器, 这种加热器不会被轻易镀上镀层, 但因石英加热器易于断裂, 使用时应注意。为安全起见必须使用防护器, 以免引起严重的安全问题。

16. 3　循环过滤系统

16. 3. 1　对于化学镀所用的泵有什么要求?

化学镀所用的泵的结构与类型与普通电镀所用的泵相同。然而对泵体内与溶液接触的部分却有着严格的要求, 要求耐高温、耐镀液和质量分数为 50% 硝酸的腐蚀, 内衬

的材料对化学镀镍溶液具有惰性，避免镀层在泵体内的沉积。对于过滤机所用的泵，要求循环过滤时每小时的流量应达到镀液体积的 6 倍以上，一般为 6～10 倍。

泵体的材料可用不锈钢和塑料。流量较小的泵可优先选用塑料泵，其中以聚丙烯和氟塑料为佳。目前国内大多数化学镀镍所用的泵为塑料泵，塑料的种类主要是氯化聚氯乙烯（CPVC）。该类泵的流量极限是 200L/min。若要求流量在 200～500L/min 的范围内的话，泵中的转子就要考虑使用更坚硬的塑料，而泵体仍可使用易于注塑的 CPVC 材料。当流量超过 400L/min，塑料材料不能满足压力上的要求时，要采用不锈钢作为泵体材料。然而无论哪种不锈钢都会被镀上镀层，因而必须每天周期性地用硝酸清理。

化学镀镍常用的泵有直接机械转动式的泵和排污泵。

直接机械转动式泵在要求高压力高流速的体系中常用到，其封口需要不断维护，干封必须有规律地更换，湿封也应不断用去离子水淹没封口。由于化学镀镍的小微粒会不断地带来麻烦，一般采用逆流搅拌，但此泵不能用于低操作温度下的高浓度镀液。

排污泵无论在槽内还是槽外，都可以垂直放置，不需要密封（在某些条件下只需原状密封），这在化学镀镍操作中是个优点。试验表明，许多用于化学镀镍的泵长期处理热溶液，会造成转子损失或溶液喷出去（有时甚至会喷进发动机）的问题，因此在设计体系并为体系配泵时，应考虑泵的最初设计条件是否能使泵服务于正常操作温度下的化学镀镍液。对于各种类型泵的选择应根据水头压力、水尾压力、特殊的吸气要求，以及支持槽的高度与距离来定。一般应选择能够使槽液每小时至少进行 10 次循环的泵。由管道及配件引起的静态拉力以及外界大气压等问题也应在考虑范围内。

16.3.2　过滤器的种类和特点是什么？

在化学镀系统中常采用筒式过滤器和袋式过滤器。这两类过滤器均带有外循环泵，在镀槽外面用固定的 CPVC 或聚丙烯腔缠绕的滤筒，能除去大于 5μm 的颗粒杂质。筒式过滤器由基体和滤芯组成。滤芯有硬质微孔材料滤芯、纸质滤芯、线绕或管状滤芯等，目前以线绕式管状滤芯为常用，过滤精度可达到 1μm。化学镀镍要求滤径为 1～3μm。对于泵镀液应达到 0.2～0.5μm，壳体一般由塑料制造，以 PP 塑料为佳。化学镀镍槽液的过滤速率，每小时应不低于 10 次。对于一般生产，一个 1μm 过滤器就足够了，但对于严格要求或厚的镀层则要求亚微米级过滤器。

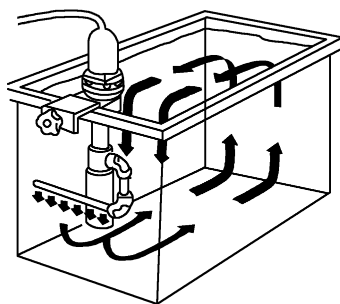
自由流动式过滤器常使用袋式的聚丙烯绝缘纸袋过滤器，这种过滤器通常是最有效的。使用袋式过滤器时，应考虑袋内金属环为不锈钢材料。在安装过滤器时使其至少一半在溶液中，泵压直接冲击过滤器会张紧绝缘袋。由于溶液缓解冲击而降低了过滤器的效率。袋式过滤器的过滤腔很方便，很好地利用了槽内空间。但不能够方便地检查过滤器及观察槽内的情况。如果在袋上半浸处的线上看见脏东西或油污，则表明预处理工序不彻底或有污染液存在。在此过程中还可看到溶液分解的迹象，须注意槽中的问题，及时处理。

另外，使用聚丙烯绝缘套筒的大容器过滤，能使溶液和压力分布更均匀，工作状态常呈最佳。而对于一些基体如激光镜、计算机磁盘上的化学镀镍，就用到了缠绕芯子式过滤芯。过滤芯通常是聚丙烯上缠绕棉花，不锈钢上缠绕聚丙烯，或聚丙烯上缠聚丙烯

得到的。当使用芯子式过滤器时，流速和压力都发生了改变。要严格选择泵的种类，以保证过滤器充分循环。还有一种炭过滤方式，只有当化学镀液供应者要求时方可使用，这是因为多数配方中含有添加剂，它能被炭过滤器过滤去除，影响镀液。如要进行炭处理，必须注意炭的型号（有的炭粉会含硫或其他杂质），炭不能长时间地留在镀液中。

16.3.3　搅拌在化学镀过程中的作用是什么？

化学镀时对镀液进行搅拌会使镀液稳定，有利于得到均匀的镀层。浸入或电加热管周围和槽壁处的镀液应加快流动，槽底的固体颗粒被搅动后容易被过滤泵吸走，工件上的气泡可以通过搅拌来消除。通常的搅拌方式有空气搅拌和机械搅拌。为了防止机油污染镀液和工件，常采用无油空气来进行搅拌。循环过滤系统也可以起到搅拌作用，但由于滤芯造成的压力降，使搅拌效果不好，因此可专门安装一台高流量泵来对镀液进行搅拌。图 16-4 所示为循环过滤系统搅拌的示意图。


图 16-4　循环过滤系统搅拌示意图

在泵顶上安装一个有磁性转子的搅拌器套筒的方法一般应用于实验室中，而不用于生产中。磁性转子上涂覆聚四氟乙烯能延长泵膜的寿命，同时也能减小微粒引起的问题。泵里面的粒子倾向于进入泵的尾部，造成阻塞转子或塞满泵或两种情况都发生的问题，对于应用中的实际情况，应按需要进行合理修改。

镀槽风罩盖除酸蚀时要盖上外，施镀时也应盖上，以免镀液蒸发的气体散发到车间，经由风管导入大气。

抽风机在施镀过程中最好不要使用，否则会加速镀液水分蒸发，在冬天还会使槽液温度降低加快。

16.4　化学镀镍槽

16.4.1　对化学镀镍槽的设计有什么要求？

化学镀镍槽与电镀槽不同之处在于它不需要外接电源。在工作状态下，化学镀镍层易沉积在镀槽内壁和辅助设备上，因此应配备相关的镀层退除设备。另外，化学镀镍的工作温度远远高于电镀镍，因此对制造镀槽的材料有特殊要求。

镀槽虽然可以做成各种形状，如圆柱形、钟形、方形等，但方形槽因其制造容易、操作方便而得到普遍应用。选择化学镀槽尺寸，应当考虑被镀零件的大小、被镀零件的数量、沉积速率、夹具的类型和尺寸、要求的镀层厚度、滚筒或吊兰的类型和尺寸、生产时间、槽液的装载量、槽内附属设备如搅拌、过滤、加热设备的类型和尺寸等各种因素。

选择合适的镀槽尺寸很重要，如果镀槽体积过大，则一方面会因为装载量过小而使镀液不够稳定，另一方面会因为加热和生产率低而使生产成本过高；如果镀槽体积过

小，一方面生产量太小，另一方面装载量过大，镀液同样不稳定，且镀液搅拌对流困难，无法使新鲜镀液到达被镀零件的各部分，从而使镀层均匀度下降。根据实践经验，在化学镀镍槽的体积设计时，可以使用公式 $V/A=10$，其中 V 为镀液的体积（cm^3），A 为被镀部件表面积（cm^2）。

16.4.2　对化学镀槽材料的选用有什么要求？

镀槽材料的选用通常要考虑以下因素：

1）化学镀镍的温度通常高达 85～95℃，因此选用的材料必须能在此温度下长期工作。

2）化学镀镍能在一些有催化活性的材料表面沉积，因此选用的材料必须对化学镀镍反应表现出惰性。

3）对化学镀镍反应呈惰性的材料在长期使用时，上面仍可能有镍的沉积，要用硝酸退除，因此选用的材料应耐硝酸多次长期浸泡。

另外，由于化学镀镍的工作温度较高，为了节约能源，降低成本，镀槽的保温性能也很重要。特别是金属镀槽，容易散热，若不采取适当措施保温，热量损失较多，会提高成本。

能用作镀槽的材料有耐酸搪瓷、陶瓷、玻璃，大型镀槽也可用不锈钢板焊成。不锈钢槽体制造技术成熟、强度高、安全、使用寿命长，能耐硝酸腐蚀，且能被硝酸钝化，适合用作大容量和连续作业的镀槽。经济条件许可，也可采用工业纯钛槽。

16.4.3　如何根据容量选择镀槽材料？

化学镀镍生产中常常遇到一些细小的零件，例如：薄膜电阻、垫片、IC 集成块、螺钉、纽扣等，此时往往要采用滚镀的方法进行操作。对于那些尺寸非常小的工件，人们开发出了专门用于小型件的镀槽、挂具、过滤棒、超小型滚镀机。

容量在 50L 以内的小型镀槽的结构材料可选用玻璃、陶瓷和搪瓷。这些材料的表面光滑，不易沉积镍镀层，且耐高温及硝酸腐蚀。如表面粗糙或有刻痕，仍然有镍沉积。此类材料强度较低，易破碎，不适用于氟化物含量高的镀液。当采用玻璃镀槽时，由于镀镍层不容易沉积到玻璃壁上，因而可以精确地控制镀层的厚度，但是所用的应该是石英玻璃，而且要防止在玻璃表面造成划痕，也不允许在玻璃中采用含氟的镀液。一旦玻璃槽壁上有镍沉积出来时，应尽快用浓硝酸进行溶解。

对于 200L 以内的中型镀槽来说，槽体可采用如下材料制作：聚丙烯、耐酸搪瓷、聚四氟乙烯、不锈钢。当采用塑料制备镀槽时，不允许塑料中添加增塑剂、充填剂等，而且槽体在使用前，应在 50～60℃的苏打水中长时间浸泡，以溶出小分子物质。对于不锈钢镀槽，使用前应在质量分数大于 50% 的硝酸溶液中，室温条件下浸泡一周左右，使不锈钢表面生成钝化膜，在使用过程中最好进行阳极保护，如图 16-5 所示。每次使用后也应使用浓

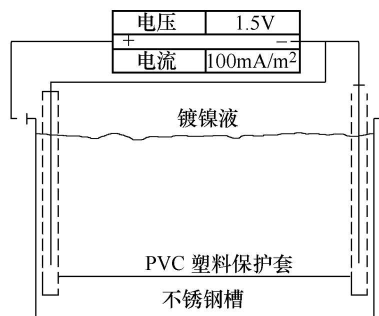


图 16-5　阳极保护示意图

硝酸进行沉积层的退镀及钝化处理。也有人采用在不锈钢镀槽内衬一层聚丙烯薄膜来防止镀层沉积在镀槽上。工厂常常采用蒸汽对镀液进行加热，蒸汽水套加热槽有两种形式，如图16-6和图16-7所示。

图16-6　化学镀镍槽

图16-7　水套蒸汽喷管加热槽

1—溢流口　2—衬里　3—水套　4—蒸汽喷管　5—排水口

16.4.4　聚丙烯化学镀槽有什么特点?

聚丙烯塑料（PP）是近年来发展较快的一种高分子材料。它具有加工容易、耐热、化学惰性较高、强度较大等优点，是一种较理想的槽体材料。聚丙烯塑料熔点为164～170℃，具有很好的耐热变形性，可耐100℃以上的温度；易燃，在槽液很少或无槽液时使用浸入式电热器时，镀槽可能会熔化，严重时会燃烧起来；耐低温性能也较差，在－10℃以下脆性增加。但PP塑料在100℃以下时能耐非强氧化性的无机酸、碱和盐溶液的腐蚀。由于它是非极性有机物，因此长期接触极性有机溶剂，如醇、酮、醛、羧酸不会发生溶胀，但它对紫外线较敏感，易老化。消除应力后的天然聚丙烯对镀液是惰性的，而且通过氮气焊接技术，可以可靠地加工成各种形式的槽子，且成本低、性能好，因而常被用作化学镀镍槽的制作材料。因材料的固有特性，镀槽寿命有限。通常在大的聚丙烯化学镀镍槽外设置一个较大的支持槽以备安全，也就是将聚丙烯作为大镀槽的衬里。这种镀槽的寿命与焊缝、聚丙烯自身的寿命及清洗镀槽剥离镍层用的强氧化性物质HNO_3的浓度有直接关系。

化学镀镍槽还可以采用氯化聚氯乙烯（CPVC）作为槽体，CPVC与聚丙烯（PP）相比，具有惰性强、不被HNO_3氧化、不易燃烧、安全等优点，但比聚丙烯价格贵、材质硬、不易于加工或是焊接，因而一般不用作镀槽材料。用钢结构为外壳，内衬6～10mm PP塑料和玻璃钢是理想的镀槽。

16.4.5　不锈钢镀槽有什么特点?

不锈钢的使用寿命长且材料容易获得，加工技术成熟，常作为镀槽的材料。在室温下，将镀槽内壁浸入50%（质量分数）硝酸中几小时即可使镀槽内壁钝化，这种方法为化学钝化法。在持续监控的条件下，给镀槽通以10mA/dm^{2}的阳极电流，这种钝化法在通电一段时间后，对焊缝处以及高电流密度区会有一定的影响，而且在操作过程中，如果零件与槽壁相接触，会使接触的槽壁镀上化学镀镍层，同时在零件上的化学镀镍层，会在镀槽的阳极极化下溶解。不锈钢镀槽一次性投资费用高，除定期用50%（质

量分数）硝酸进行钝化外，生产时还要采用 1mA/dm^2 的阳极电流进行阳极系统保护，以防止镍在槽壁上沉积。

不锈钢镀槽的衬套通常也是由 CPVC 或 PP 制成。厚衬套可靠，但很贵；衬套太薄，又易被槽中管道或夹具的振动撕破，在镀槽上沉积上镀层，造成不必要的浪费；而且薄衬套有时会成为氢气的半透膜，使氢气在槽与衬套之间富集而发生爆炸。

另外，也可采用在钢槽内涂覆聚四氟乙烯、环氧树脂或是某些陶瓷材料等涂料的方法，这种涂层会因出现孔隙、划痕而破裂，需要经常检查内衬或涂料的完整性，以除去沉积在壁上的化学镀镍微粒，达到延长寿命的目的。

16.4.6　什么是双槽操作？

当今在许多新设备上所采用的一个处理化学镀镍零件的有效方法就是使用双槽操作，即在一槽使用时，另一槽在清理，这样可使全部槽液至少一天一次被 1μm 或更细的过滤器所过滤。两组镀槽交替使用，当一组镀槽使用以后，用泵将镀液从槽中抽出，通过冷却器进入中间槽，再由中间槽将冷却了的槽液抽出，通过过滤器进入调整槽。调整槽的大小应比一组镀槽的总容积稍大，中间槽可小些。调整槽最好置于比镀槽略高的角钢架上，这样可以使再生好的镀液通过阀门经由橡胶管放入镀槽，也可置于地面，用泵将再生好的镀液抽入镀槽。采用稀硝酸清洗挥发气体较少，但酸蚀时间长，采用两组镀槽交替使用正是为了保证有充裕时间进行酸蚀。每组镀槽都装置一台抽风机，在镀槽用硝酸清洗时使用。硝酸在退除镀层时会产生有毒的氮氧化物气体，且硝酸溶液气味较大，在补充硝酸时更需有抽风装置。

即使在稳定的化学镀镍液中，经长期使用后仍会在槽内和辅助设备上沉积上镍镀层。因此，需配备一个贮藏稀硝酸的贮槽对镍镀层进行定期退除。双槽系统示意图如图 16-8 所示。这两个相同装置的镀槽，交替使用，即当镀槽 1 在进行化学镀镍时，镀槽 2 里装有 50%（质量分数）的硝酸退除溶液，用于去除留下的任何残镍。镀槽 1 和镀槽 2 每天轮换使用。轮换时，必须先用泵将硝酸抽到贮槽中，贮槽置于镀槽 1 的上方，然后依靠重力将硝酸送入任何一个镀槽中。用硝酸退除镀层后的镀槽要用清水彻底清洗，最后再加一些氨水进去。每个镀槽都安装了抽风系统。在退镀的过程中槽口上要加盖。盖可用木质的，其底面衬以耐酸橡胶或包以塑料布。槽口加盖后再盖上风罩盖，避免硝酸气体挥发污染车间。

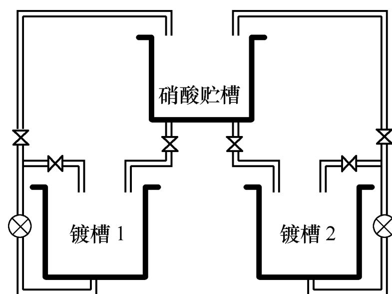


图 16-8　双槽系统示意图

16.4.7　如何进行金属镀槽内外表面防腐处理工艺？

化学镀液多呈酸性，对金属具有强烈的腐蚀作用，金属镀槽内表面防腐处理工艺如下：

1）根据镀件大小，设计、焊制尺寸合适的钢板镀槽，然后除锈，清除焊瘤、尖刺、焊渣、棱角，转角处用腻子抹成圆角。腻子配方为 6101 环氧树脂 20 质量份，亚磷

酸三苯酯 10 质量份，乙二胺 6 ~ 8 质量份，填料 30 质量份。

2）钢板镀槽除锈后，8h 内在槽内壁涂一层环氧底漆，底漆配方为 6101 环氧树脂 100 质量份，间苯二胺 14 ~ 16 质量份，填料 20 ~ 30 质量份，乙醇或丙酮适量。涂完底漆后，自然干燥至不粘手（12 ~ 24h）为宜。

3）按配方调好腻子，将腻子刮抹到底漆层上，镀槽内壁尽量刮抹平整，一层不平，可再抹一层，自然干燥至不粘手。

4）将配好的胶料涂刷在镀槽内壁上。胶料配方为：环氧树脂 30 质量份，呋喃树脂 10 质量份，亚磷酸三苯酯 10 质量份，乙二胺 6 ~ 8 质量份，填料 20 ~ 30 质量份，丙酮或乙醇适量。

镀槽外表面防腐工艺的处理：表面除锈、除毛刺后，按上述镀槽内表面防腐处理工艺处理。为使表面光洁，可在最后涂一层无填料的树脂胶料（配方同上），干燥后均匀涂一层白色装饰漆。注意所有涂料切勿沾上水；填料可选用瓷粉、石墨粉等。

第 17 章　化学镀废水处理及利用

17.1　化学镀废水来源及特性

17.1.1　预处理废水的特性是什么？

在预处理工序中，所产生的污水主要是酸碱和油污废水。酸、碱废水中大都是酸用得较多些，而碱用得少，因此废液多显酸性。酸性水的排放，不仅污染了水系，且腐蚀城市下水道的管线。另外，废水中存在的油污也影响水质，影响生化需氧量（BOD）和化学需氧量（COD）。生化需氧量（BOD）是指在大气条件下，微生物分解有机物质的生物化学过程中所需要的溶解氧量，以 mg/L 表示。化学需氧量（COD）是指在一定条件下，用一定的强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂量，以 mg/L 表示。目前，虽然在城市中化学镀厂、点的数量，已大为减少，但同样需要认真处理、回收或排放。

17.1.2　镀层漂洗水的成分是什么？

化学镀工艺过程的漂洗水中主要含有重金属离子，如镍、铜、锡、铬、金、银、铅、钯等阳离子，以及氰、氟等阴离子；络合剂如丁二酸、乳酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、甘氨酸等脂肪族羧酸及其取代衍生物；还原剂有甲醛、肼、次磷酸盐及硼烷等；还有稳定剂、加速剂和缓冲剂等。因此，废液的成分十分复杂，这给处理带来很大困难。

17.1.3　化学镀后处理的废液特性是什么？如何进行退镀？

化学镀后处理产生的废液，包括漂洗之后的钝化、不良镀层的退除以及其他特殊的后处理液等。后处理过程中同样会产生大量的重金属离子和有机物废水，如钝化漂洗水常含有大量六价铬和三价铬的酸性废水。根据不同工艺废水中污染物的类型和浓度的差异，通常采用不同的工艺对废液进行处理。在化学镀工艺中常会碰到不良镀层的退除，以及挂具上镀层的退除，不同镀层的退除方法使用的化学药剂也不尽相同。因此，往往会产生各种不同的退镀废水，其污染物组分也较复杂，一般来说，常含有各种重金属离子和各种有机物，以及酸、碱、盐等物质。某些不合格的镀层也可能用氰化物退除，目前虽已较少使用，但也需要认真对待。总之，这类镀后处理的废水比较复杂多变，且废水量也不够稳定，一般都与混合废水或酸、碱废水合并后才去处理。

17.1.4　如何处理槽液？

经过较长期的化学镀、钝化和退镀等工序后，所用槽液会积累许多其他金属离子及有机物，或由于某些络合剂和添加剂的破坏，也可能是某些有效成分比例的失调等原因，而会影响化学镀层的质量及钝化层的质量。为了控制这些槽液中的杂质在工艺允许范围内，有时需要将化学镀液废弃一部分，补充部分新溶液，也有的将这些失效的槽液

全部弃去。这些废弃的槽液往往含有大量的重金属离子和有机物，还积累了许多杂质，如果不将废液和清洗液经过认真处理，将会严重污染环境。

17.1.5　重金属危害特点是什么？

通常将汞、铅、镉、铬和砷称为重金属的“五毒”，虽然砷并不是金属，但其危害特性与重金属是相似的。重金属对人的危害特点有：

1）重金属不能被降解而消除掉，只能从一种形态转化为另一形态。因此，对重金属的回收和利用是很重要的。

2）重金属摄入人体一般不发生器官性损伤，而是通过化合、置换、络合、氧化还原协同等化学的或生物化学反应，影响代谢过程或酶系统，所以毒性潜伏期较长，往往需要较长时间才显示出对健康的病变。

17.1.6　化学镀废水及危害物质的排放标准是什么？

废水综合排放标准如图 17-1 所示。化学镀液中含有危害物质的毒性及排放允许含量如表 17-2 所示。

表 17-1　废水综合排放标准

第一类污染物最高允许浓度/(mg/L)		第二类污染物最高允许浓度/(mg/L)		
污染物	浓度	污染物	新扩建工厂	现有工厂
总汞	0.05	pH 值	6~9	6~9
烷基汞	不得检出	BOD	30	60
总镉	0.1	COD	100	150
总铬	1.5	硫化物	1.0	1.0
Cr^{6+}	0.5	氨氮	15	25
总砷	0.5	氟化物	10	15
总铅	1.0	磷酸盐	0.5	1.0
总镍	1.0	甲醛	1.0	2.0

表 17-2　化学镀液中含有危害物质的毒性及排放允许含量

有害物质	有害物毒性	排放指标/(mg/L)
镍	人体微量元素，但并非所需元素。过量吸收中毒症状；皮炎，呼吸器官障碍及呼吸道炎症，现已确认是致癌物质	1.0(二级)
铜	过量吸收会在人体肝脏中大量积累，会产生“肝痘”的铜代谢疾病，有严重危害性	1.0(二级)
钴	人每日约摄入 0.3mg，过量摄入会危害心脏和甲状腺，并对许多酶有抑制作用，从而对新陈代谢产生不利影响，有致变作用，危害人体健康	1.0
铅	对人体神经系统、血液和血管有毒害作用，并对卟啉转变、血红素合成的酶促过程有抑制作用，引起慢性中毒后出现贫血、高血压、生殖能力和智能减退；急性中毒更严重，引起腹绞痛和伸肌麻痹等症状，也是致癌物	1.0

（续）

有害物质	有害物毒性	排放指标/（mg/L）
铬	六价铬是致癌物质，慢性危害发生口角糜烂、腹泻腹痛和消化道机能紊乱等病症。严重危害人体健康和污染环境。近几年国外普遍倾向严格控制，应控制在 0.1mg/L 内	0.5
镉	镉在人体内积蓄而造成肾脏、胰腺和甲状腺损害，进而导致骨软化、身体萎缩、骨骼严重畸形，疼痛难忍，卧床不起，最后死亡，即“痛痛病”	0.1
汞	汞进入人体后，通过食物逐级富集危害人体，损害脑细胞，即得了“水俣病”。汞通过微生物作用可转变为甲基汞，中毒后成为严重神经官能症，损害视觉和听觉，行走和站立困难等	0.05
锌	锌是人体必需的微量元素，但过量可引起发育不良，新陈代谢失调和腹泻等症状，一般毒性较弱，但有机锌盐的毒性却很强，可引起对机体的致变作用	4.0
银	含银高的饮用水对人体有致毒作用，可引起沉着病，使皮肤、眼睛和黏膜色素沉着，呈浅蓝带灰色	
硝酸盐	饮水中超过 45mg/L 时，能引起小儿高缺血红蛋白症	（以 N 计）10
氰	氰是剧毒物质，微量即致人死	0.5
氟	少量氟对人有利，可防龋齿病。高浓度氟对人有害，可引起牙珐琅质病变等	1.0～1.5
有机物	通常在环境条件下可降解成为二氧化碳和水等。但有些卤素有机物能在食物链或生物圈中积累成为有害物质（如二　英等）和卤化碳氢化合物等，引起严重健康问题	COD100 BOD60

上述化学镀废液中的有害物是对环境污染的主要方面，各种废液不仅含有污染物的种类不同，而且污染物的浓度也各异。这些差异就决定了化学镀废液处理上的多样性及工艺上的特殊性。

17.2　废水处理方法及选择

17.2.1　化学法处理废水分为哪几类？其工作原理是什么？

利用化学反应使废水中污染物的性质或形态发生改变，将废水中的污染物除去，如中和法、氧化还原法和化学沉淀法等。

（1）氧化法　主要用于含氰废水处理。通过投放一定量的氧化剂，使氰化物氧化分解为无毒的二氧化碳和氮气。

（2）还原法　主要用于含铬和含汞废水的处理。含铬废水一般先用还原剂，如硫酸亚铁、铁屑等将六价铬还原为低毒的三价铬，再调 pH 值，使生成氢氧化铬沉淀。含汞废水用铁屑、锌粒等做还原剂，使两价汞还原为金属汞，再过滤去除之。

（3）氧化还原法　是通过加入适量的化学药剂与废水中的污染物发生氧化还原反应，将废水中的有害物转化为无毒物的方法。

（4）化学沉淀法　向废水中加入适量化学药剂，使其与水中的污染物发生互换反应，生成难溶的碱或盐类。通常多用于重金属离子的去除，如去除汞、锡、铅、铜、镍、锌等重金属离子。在废水中大都加入过量的沉淀剂，如消石灰或氢氧化钠等。有时也需加入硫化钠等，生成硫化物沉淀。该法是使废水中重金属成分能达标排放的最有效的处理技术。

（5）中和法　主要用于处理酸碱废水，根据废水的酸碱性质加入适量的碱或酸，使之进行中和反应，将废水的 pH 值控制在处理要求范围内。在酸碱废水的处理中，常采用以废治废的方法。

（6）中和沉淀法　也可用于酸碱废水的治理或作为其他处理方法的预处理手段。该法多用在含有酸性废水和其他重金属离子的混合废水，加入过量的碱于废液中，既可利用中和反应，又可将重金属离子沉淀出去。中和沉淀法的装置非常简单，可采用两个投药箱、一个中和槽和一套固液分离装置。中和后的清水经处理可回用，废渣可综合利用或固化填埋。

17.2.2　物理法处理废水分为哪几类？其工作原理是什么？

物理法处理废水的基本原理是利用物理作用使悬浮污染物与废水分离，在处理过程中污染物质的性质不发生根本的变化，如采用沉淀、过滤、气浮、离心分离、吸附等。

（1）离心分离法　是将废水通入到离心分离器中，利用离心力分离将污水中的悬浮微粒分离出去的方法。

（2）气浮法　是利用高度分散的微小气泡做载体，去黏附废水中的悬浮物，使其随气泡浮到水面，从水中除去。主要处理对象是乳化油及疏水性细小悬浮固体。

（3）吸附法吸附　可分为物理吸附、化学吸附和交换吸附。交换吸附是指通常所说的离子交换；物理吸附是最常见的一种，由分子引力引起；化学吸附的作用力是化学键力，吸附剂与被吸附物之间发生了电子转移，即氧化还原反应。通常吸附是利用液-固两相间的物质转移过程，将有害物吸附在界面上，而去除之。常用活性炭、活化煤和吸附树脂做吸附剂，多用于吸附微量有机化合物，如添加剂等。

17.2.3　什么是生物处理法？

利用微生物作用，使废水中有机物得到氧化分解，即为生物处理法。主要用来去除废水中的溶解性有机物和胶体有机物，废水中的许多有机物都能在微生物的作用下氧化分解为水和二氧化碳以及无机盐类，但这种方法相对比较复杂，较为麻烦，且需要周期较长，在处理化学镀废水中较少应用。

17.2.4　如何用物理化学法处理废水？

物理化学法包括反渗透法、电解法、电渗析、隔膜法和离子交换法等。

（1）反渗透法　反渗透过程是渗透过程的逆过程，即溶液从浓溶液向稀溶液中流动，反渗透过程的推动力是压力差。反渗透膜是关键组成部分，其最重要的基本性能有三个，即脱盐率、透水率和膜寿命。

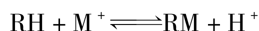
（2）电解法　电解质溶液在直流电的作用下，在电极上发生电化学反应，称为电解法。该法处理废水的作用有氧化反应、还原反应、气浮作用、凝聚作用等。

电解法的主要优点是在电解回收的同时，发生电解氧化和电解还原等负反应，使有害物质分解，能够生成新的无害物质。为达到经济目的，一方面回收金属，另一方面分解有害物质。但缺点是：由于电解是电极反应，受到电极大小的限制，电能消耗也比较大。该法可用于处理含铬废水、含氰废水等。

（3）电渗析法　电渗析是在电场作用下使溶液中离子通过膜进行传递的过程，其应用的膜称为离子交换膜。阳离子交换膜只允许阳离子透过，阴离子交换膜只允许阴离子透过，在直流电场作用下，由于离子交换膜的选择透过性，使淡水中的盐溶液逐渐淡化，而浓室中的盐溶液逐渐浓缩，以此来实现脱盐的目的。该法的主要优点是效率高，耗电量小。

（4）膜分离法　利用半透膜或离子交换膜的特性，在外加动力的条件下，使废水中的溶解物和水分离浓缩，以净化废水，由于膜分离法成本较高，所以多用于回收价值较高的废水。膜分离法的膜相当于固体物质过滤法中的滤纸或滤布。当过滤操作的滤膜上的孔径要比进行分离的粒子的粒孔径小时，才能达到分离的目的。反渗透法就广义而言属于膜分离法。

（5）离子交换法　水中离子态污染物与不溶于水的离子化合物（离子交换剂）发生的离子交换反应，称为离子交换。它是一种特殊的吸附过程，通常是可逆性化学吸附，其反应可表示为



$$RH + M^{+} \rightleftharpoons RM + H^{+}$$

式中，R 为离子交换剂；M 为交换离子。

RM 为与 M 交换后的离子交换剂。

离子交换树脂因相对离子的种类不同而有不同的选择性，一般来说，离子价数越高，就越容易吸附。

阳离子交换树脂时，其交换顺序是：Cr^{3+}，$Al^{3+} > Ba^{2+} > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ag^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+}$

阴离子交换树脂时，其交换顺序是：$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > CrO_4^{2-} > CN^{-} > Cl^{-} > CH_3COO^{-} > F^{-}$

常用的离子交换剂，有离子交换树脂和磺化煤等。离子交换树脂是人工合成的高分子化合物，它可分为含有氧化还原基团的氧化还原树脂、含有酸性基团的阳离子交换树脂、含有碱性基团的阴离子交换树脂及两性树脂等。

17.2.5　如何选择废水处理方法？

废水处理方法的选择应根据废水的水量、水质及排放要求，经过技术优选和经济效益比较来决定。力求做到经济合理、技术先进、安全使用、确保处理质量。化学镀废水中存在各种污染物和有毒物质，对于各种不同污染物可以采用不同的处理方法，实质上是选择一个合理的废水处理流程，通常是将几种不同的处理方法组合成一个处理流程。

17.3　化学镀镍废水的处理和利用

17.3.1　处理化学镀镍液时需要注意哪些事项？

1）镀镍液中存在着一定量的镍的络合物，而且这些络合物大都是外轨型的，对镍具有较强的络合特性，如柠檬酸镍、酒石酸镍、苹果酸镍等。

2）镀液中存在着具有还原特性的次磷酸盐及亚磷酸盐。

3）镀液中存在着大量的 pH 值缓冲剂，如丁二酸、醋酸等，还有光亮剂和稳定剂等。

在化学镀镍液中，由于有络合剂和还原剂的存在，必然也会有 COD 成分的形成，所以要特别注意废弃液和清洗水的处理。例如，以次磷酸钠做还原剂的化学镀镍溶液中，由于镍的还原反应，消耗的次磷酸盐变为亚磷酸盐，所以在工艺操作过程中，要补充镍盐和次磷酸盐。同时在溶液中，反应生成物的亚磷酸盐和硫酸盐逐步积累，会使镀镍液老化，从而可能导致将化学镀镍液部分或全部报废，需要处理。另外，在化学镀镍过程中使用的清洗水，也需要处理。

化学镀镍液的废水大致有两个来源，即镀镍废液（或老化液）和镀镍清洗液。由于废水中成分较为复杂，杂质较多，因而化学镀镍废水的处理是一项较为困难的工作，任何单一的方法都不易很好地达到处理目的。

17.3.2　如何用离子交换法进行镀镍废水的处理和利用？

利用离子交换法处理、回收贵金属或分离重金属，是一种有效和可行的方法，现已在生产上得到应用。但由于化学镀镍废液中含有大量络合剂和钠离子，也给处理带来较多困难。目前，还没有发现一种交换树脂在选择吸附镍离子的同时，而不吸附钠离子的。已有资料报道，采用阳-阴离子交换树脂处理含镍废水（镍含量为 840mg/L），镍可以得到完全回收，而回收水又可再用于漂洗槽。

离子交换法回收的镍离子溶液质量高，可作为化学镀镍槽的补充溶液，且消耗药剂较少，具有十分显著的优点。但缺点是处理能力较小，离子交换树脂的选择较难，投资费用较大，工艺操作也较复杂，例如：正确选择交换树脂的类型，树脂的再生，优选工艺参数（如流动床树脂的填装，流速和流量的控制以及洗脱和再生的控制）等，必须掌握好每一个工艺环节，才能得到满意的结果。

离子交换法处理废液的方框图如图 17-1 所示。

17.3.3　如何用催化还原法处理报废的化学镀镍液？

在准备报废的镀镍液中，趁热加入适量［质量分数为（1～4）$\times 10^{-4}\%$］的氯化钯溶液，人为地诱导化学镀镍废液进行自发分解。反应生成黑色镍微粒，镍含量约为 90%（质量分数），沉降分离后可回收利用。此方法处理的废液镍离子含量降低为原来的几十分之一，后续化学沉淀处理和废渣处理较容易，但费用较高。

类似的诱导自发分解镀液的方法还有升高废液 pH 值和温度，滴加少量还原剂硼氢化钠溶液等，以触发废镀液的分解反应，经过沉降后，可大大降低废液中镍离子含量。

目前在国外市场上，还出现了几种回收化学镀液中金属的商品，如具有极高表面积（$260m^2/g$）的碳微粒和纤维素等，经过特殊的表面催化活性处理后，使表面活性大大提高。当碳微粒或纤维素与热的废液混合接触时，镍离子迅速被吸附而沉积，经液、固分离后，镍即可回收利用，而碳微粒可重新使用，废液中镍离子浓度可降至 0.5mg/L。

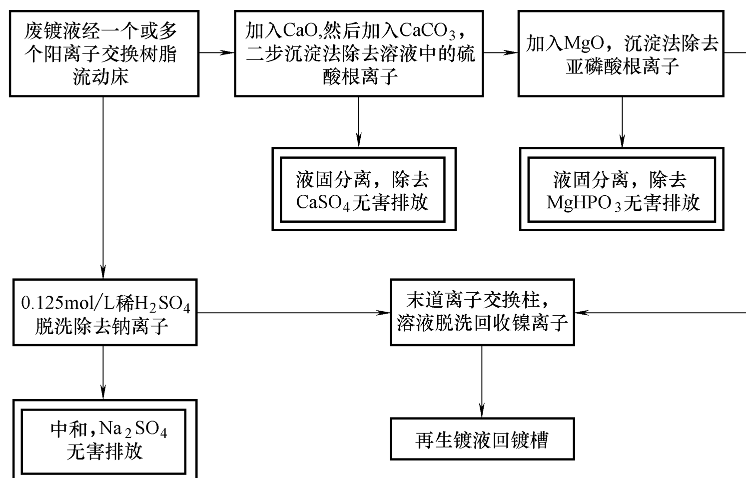


图 17-1　离子交换法处理废液的方框图

催化还原法的优点是能有效地回收大量镍资源，使废液中镍含量降低为原来的几十分之一，也有利于环境保护。

17.3.4　如何用化学沉淀分离法处理报废的化学镀镍液？

将废弃的化学镀镍液投入适宜的沉淀剂，通常是投入石灰乳或氢氧化钠，使废液的 pH 值升高至 11 ~ 12，即可使沉淀剂与废液中的有害物质进行反应，生成不溶性物而沉淀下来，从而去掉废水中的有害污染物。此时，废液中绝大部分镍离子和其他重金属离子以及污染物就会发生沉淀反应。然后再加入适量的高分子絮凝剂，会加速不溶物的沉降过程。镍离子浓度与溶液 pH 值的关系如图 17-2 所示。

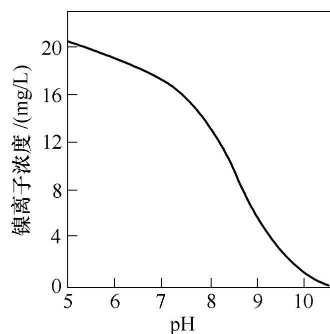


图 17-2　镍离子浓度与溶液 pH 值的关系

在沉淀反应过程中，选择加入适宜和适量的氧化剂，以除去废液中的有机物，这将有利于镍离子的沉淀反应，且会降低废水的化学耗氧量（COD）。采用离心过滤或板框过滤，可使固液分离。滤液经过调整达到排放标准后，可以排放，但很难达到回收使用的目的。

由于废液中都含有较多的络合剂和缓冲剂，采用投碱量以升高 pH 值的方法需要较大量的碱投入，也难以达到进一步有效地降低镍离子

含量。最好是在预先分离或氧化分解了废液中的络合剂及缓冲剂之后，再进行化学沉淀分离，这样效果更好。

如何选用沉淀剂也很重要，除通常使用的石灰乳和氢氧化钠外，还有硫酸铝、硫酸亚铁、硫化钠和硫化亚铁等无机物，以及不溶性淀粉黄原酸酯（ISX）和二烷基二硫代氨基甲酸盐（DTC）等有机物。DTC 可在较宽的 pH 值（3 ~ 10）范围内，有效地沉淀镍离子，能使废液中的镍离子质量分数降低到 $10^{-4}\%$ 以下。ISX 可在 pH 值为 3 ~ 11 时吸附沉淀中约 50mg 镍离子。上述两种沉淀剂使用方便，但由于价格较高，主要用于处理低浓度的废水。

化学沉淀分离法的主要优点是处理报废化学镀液的工艺比较成熟实用，操作费用较低。其缺点是在处理过程中会产生大量废渣，必须妥善处理或综合利用，否则会造成二次污染。

17.3.5　电解法处理镀镍废液的原理是什么？

化学镀镍废液中的镍离子可以采用电解法处理，镍可在阴极表面上进行电解沉积。电解用的阴极由不锈钢网做成，以便于镍的回收。但实际在阴极上得到的是电镀镍-磷合金镀层，该法适于单一化学镀镍废液的处理。

将废弃的化学镀镍液用泵打入电解槽内，可用过氧化铅做阳极，不锈钢板做阴极，进行电解。废液中的有机物由于阳极氧化而被分解。镍则以金属镍或氢氧化镍的形式在阴极上析出，经电解后，上面的清液可以排放或回收利用。

17.3.6　如何用转移利用法处理化学镀镍废液？

在电镀镍-磷合金镀液中，为了获得合金中磷的沉积一般要加入亚磷酸钠，而这正是化学镀镍液中的副产物。一般条件下，苹果酸作为络合剂的化学镀镍废液的组成如表 17-3 所示。

表 17-3　化学镀镍废液的组成

组成	镍离子	次磷酸根	亚磷酸根	苹果酸根	硫酸根
浓度/(g/L)	6	52	95	46	39

向废弃的化学镀镍液中，添加适量的硫酸镍以及氯化钠，便可以将化学镀镍废液转化成镍-磷合金电镀液，从而继续使用。一般电镀液在使用中的消耗速度比较慢，而槽容量较大的化学镀镍的生产线所废弃的化学镀镍液，并不能全部被电镀镍-磷消耗掉。另外，电镀镍-磷合金镀层存在着边缘效应等，导致镀层厚度不均匀，因而只能将那些形状简单、对镀层厚度均匀性要求不高的工件，进行电镀镍-磷合金。

在化学镀镍试验操作中，如果在化学镀镍的同时，将工件通以微小的阴极电流，不锈钢镀槽通以阳极电流，不仅能够获得厚度均匀的镍-磷合金镀层，还能够提高次磷酸利用效率，且不锈钢镀槽处于钝化状态，避免了镀层在镀槽上的沉积。

17.3.7　氯气氧化法处理镀镍废液的原理和步骤是什么？

当化学镀镍废液中的镍及大部分的有机酸根都被沉淀法去除之后，要想达到废水排放标准，还需要进行更深一步的处理，以降低废水中的 COD 值以及镍离子的浓度。王

存等人研究了氯气氧化法的作用与效果。在不同的 pH 值内，氯气通入溶液后，与水反应存在的状态是不同的，当 pH 值小于 2 时，氯气是以 Cl_2 的形式存在的；当 pH 值为 4 ~6 时，以 HClO 形式存在；当 pH 值大于 9 时，主要存在形式是 ClO^-。当以 HClO 或 ClO^- 形式存在时，具有很强的氧化能力，这种氧化能力与温度有关，还与催化剂（铜离子）的存在有关。当镀液中含有铜离子时，废液可以得到深度的处理，有机酸可以最终氧化成 CO_2 和水，次磷酸与亚磷酸可以氧化成正磷酸，而正磷酸根就很容易与钙离子发生沉淀反应。

当与镍络合的有机酸根被氧化后，在 pH 值大于 8 时，经过滤后的废液中已检查不出镍离子的存在。在此 pH 值条件下，硫酸根和亚磷酸根也能够与钙生成溶解度很低的沉淀物。但沉淀物的结晶生长过程与操作条件密切相关，因而要注意沉淀的条件以满足废水净化的要求。

以苹果酸为络合剂用氯气氧化法处理化学镀镍废水的流程示意图，如图 17-3 所示，该工艺也可以处理以其他的有机酸为络合剂的化学镀镍废水。

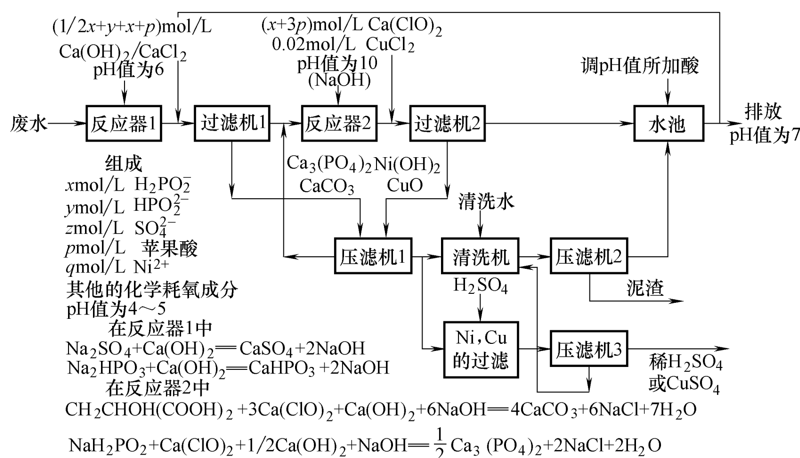


图 17-3　用氯气氧化法处理化学镀镍废水的流程示意图

经过这种方法处理的废水，COD 值可以很容易达到 100mg/L 以下，由于已经检测不到镍离子的存在，因而可以直接排放。化学镀镍废水用这种方法处理的效果十分显著。

17.3.8　如何将镀镍废液中的次磷酸盐和亚磷酸盐去除？

化学镀镍废液中总含有较大量的次磷酸盐和反应产物亚磷酸盐，通常采用以下方法处理。

（1）次磷酸盐的去除　采用一般的氧化钙沉淀法，不能彻底去除次磷酸盐，这是因为次磷酸钙的溶解度较大，如表 17-4 所示。

在去除重金属离子时，往往要加入氧化钙，在这种情况下溶液的 pH 值不可避免地要上升。此时，如果溶液具有合适的温度，次磷酸根就可以将溶液中的镍以及其他的金属离子还原，自身被氧化成亚磷酸根，然后去除亚硫酸根就比较容易了。

表 17-4　镀液中各种钙盐的溶解度

药剂	溶解温度/℃	溶解量/g	药剂	溶解温度/℃	溶解量/g
硫酸钙	20	0. 298	苹果酸氢钙	45	8. 514
	100	0. 1619		57	32. 236
次磷酸钙	常温	16. 7	苹果酸钙	18	0. 921
亚磷酸钙	常温	难溶		25	0. 8552
亚磷酸氢钙	常温	可溶	酒石酸钙	18	0. 0185
磷酸钙	常温	0. 0025		25	0. 0294
柠檬酸钙	18	0. 0849			

（2）亚磷酸根的去除　亚磷酸钙的溶解度如表 17-4 所示。当溶液为中性附近时，亚磷酸钙的溶解度急剧下降，可以认为当 pH 值大于 5 以上时，镀液中的亚磷酸钙的去除率在 95% 以上，如图 17-4 所示。亚磷酸根去除还可加入 MgO，在 60℃以下沉淀成亚磷酸氢镁（$MgHPO_2 \cdot H_2O$），降低温度即可沉淀下来。

（3）未被去除的亚磷酸离子　采用如下办法去除：

1）采用钨酸钠作为催化剂，在催化的条件下用过氧化氢将亚磷酸氧化，氧化效率与钨酸钠的添加量的关系如图 17-5 所示。

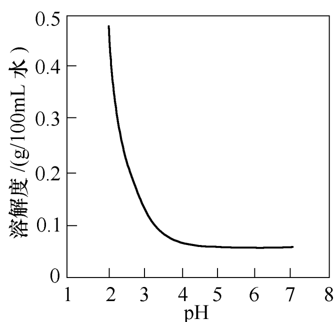


图 17-4　亚磷酸钙的溶解度随 pH 值的变化

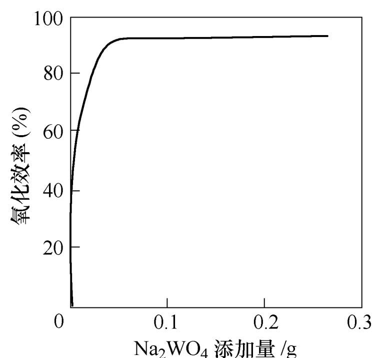


图 17-5　氧化效率与钨酸钠的添加量的关系

注：质量分数为 35% 的过氧化氢 20mL，温度为 95℃，pH 值为 2。

2）对于采用方法 1）仍未去除的亚磷酸根离子可采用阳极氧化法，即电化学氧化法，将其氧化成磷酸。采用这种方法时，应注意事先必须将镀液中的重金属离子除掉，以防氧化效率降低。亚磷酸体系中铂阳极极化曲线如图 17-6 所示。阳极电位最好控制在 *A* 点附近。

（4）磷酸根离子的去除　在含有磷酸根的废液中加入氧化钙，调 pH 值大于 9. 5 以上，磷酸钙的溶解度很小，生成的沉淀很容易被除掉。去除后废液中的磷含量可以降低至 2 ~ 7mg/L，这已达到了废水排放的标准。

17.3.9　如何除去镀镍液中的有机酸？

化学镀镍液中大都含有各种各样的络合剂，如果废液中含有苹果酸、酒石酸和柠檬酸等，可采用氧化钙使镀液的 pH 值升高，使这些酸根生成相应的钙盐沉淀去除。

（1）苹果酸根的去除　由于苹果酸钙的溶解度比较大，除了采用钙盐沉淀法之外，还要采用进一步提高 pH 值的办法，使镀液中的沉淀量增大，促进苹果酸根的去除，这种关系如图 17-7 所示。图 17-8 是亚磷酸钙的沉淀量与 pH 值的关系，当 pH 值在 3～4 之间时，沉淀量急剧上升。

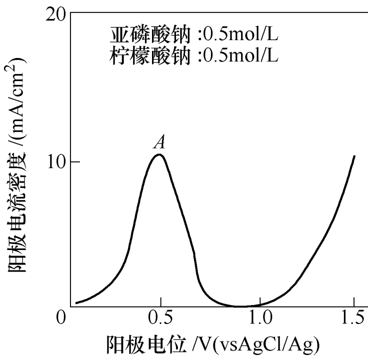


图 17-6　亚磷酸体系中铂阳极极化曲线

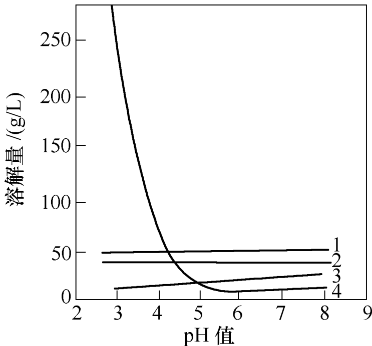


图 17-7　废液中 pH 值与各种离子溶解量的关系

1—$H_2PO_2^-$　2—HPO_3^{2-}　3—苹果酸　4—SO_4^{2-}

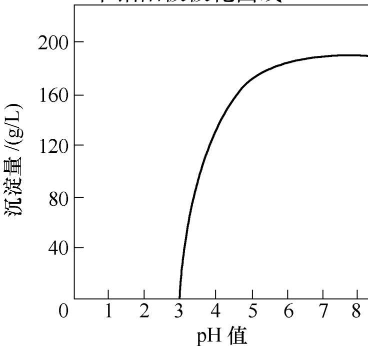


图 17-8　亚磷酸钙的沉淀量与 pH 值的关系

（2）酒石酸根的去除　酒石酸钙的溶解度比较小，在 pH 值为 8 左右时，95% 的酒石酸根可以被除去，如图 17-9 所示。

（3）柠檬酸根的去除　与酒石酸根一样，柠檬酸钙的溶解度也很小，如图 17-10 所示，在 pH 值等于 8 附近时，将有 98% 的柠檬酸根都可以被除掉。

17.3.10　不同的化学镀镍废液处理方法有什么区别？

化学镀镍废液处理方法比较如表 17-5 所示。

表 17-5　化学镀镍废液处理方法比较

处理方法	除镍原理	能耗	投资	处理费	废渣体积	废渣排放量	适用范围
电解沉淀	电还原沉积	中等	中等	中等	很小	很少	高络合镍浓度，小流量
催化还原沉淀	化学还原沉淀	低	中等	低	小	少	高络合镍浓度，小流量
氢氧化物沉淀	选择沉淀	高	高	中等	大	多	低浓度，大流量
硫化物沉淀	选择沉淀	高	很高	高	大	很多	低浓度，大流量
黄原酸盐沉淀	选择沉淀	中等	中等	很高	大	中等	Ni^{2+} 的浓度 < 10mg/L

（续）

处理方法	除镍原理	能耗	投资	处理费	废渣体积	废渣排放量	适用范围
硫代氨基甲酸盐沉淀	选择沉淀	中等	中等	高	大	中等	Ni^{2+}的浓度 $<50mg/L$
离子交换法	吸附分离	低	中等	高	很大	较多	低浓度，大流量
电渗析法	离子选择透过性分离	低	中等	中等	小	很少	清洗废水，回收镍
反渗透法	选择透过性分离	高	高	中等	小	少	清洗废水，回收镍

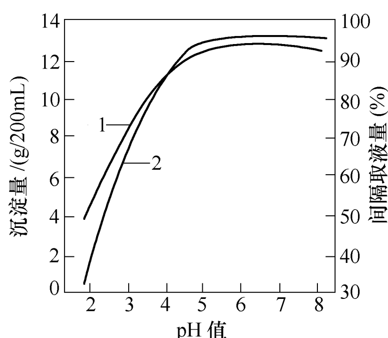


图 17-9　酒石酸钠的沉淀量和间隔取液量与 pH 值的关系
1—沉淀量　2—间隔取液量

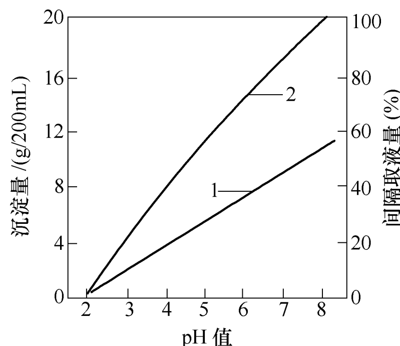


图 17-10　柠檬酸钠沉淀量和间隔取液量与 pH 值的关系
1—沉淀量　2—间隔取液量

除以上几种处理方法外，还有某些比较先进的近代技术应用于化学镀镍的废液处理，如反渗透法、电渗析法、膜渗析法等，以及多种方法的综合利用，但这些技术还需要进一步试验和逐渐完善。另外，也要考虑工艺操作的可行性、复杂性、难易程度，以及投资费用等各种因素。

17.4　化学镀铜废液的处理和利用

17.4.1　酒石酸盐化学镀铜废液的处理方法和原理是什么？

酒石酸盐化学镀铜废液的处理方法的工序为：多级清洗→热分解→电解→离子交换（也可不用）。其工艺流程如图 17-11 所示，WK 为 H 型阳离子交换树脂柱，WA 为 OH 型阴离子交换树脂柱。

酒石酸盐化学镀铜液中铜离子的浓度一般比较低（1.5～4.0g/L），经过第一清洗槽后，其浓度可降至原始浓度的 1/10 以下。将此液以间歇法经常取出，放入热分解槽，这时也可将该液的一部分作为更新时少量加入。若在其中加入极少量的催化还原剂，如氯化钯（$PdCl_2$）和氯化亚锡（$SnCl_2$）等，铜离子可在常温下被还原为金属铜粉末，而沉淀下来，其后铜本身就成为催化剂而进行还原。氯化锡和氯化钯是化学镀预处理的敏

化剂和催化剂的主要成分，所以只要将它的第一槽液取出部分加进去即可。

废液的 pH 值为 10 ~ 11 时，进行热分解，要使铜含量达到1mg/L 以下是困难的，至少也有 10mg/L 的残留量，仍不能直接排放。此时，可用氢氧化钠将该液 pH 值调整到 13 以上，或继续进行电解处理，直至铜含量达到规定值1mg/L以下。

是加入氢氧化钠后再使用硫酸进行中和，还是采用电解方法在热分解后进行电解，要进行比较判断才能决定。若从环境保护考虑，还是采用后者较好。这是因为采用电解法不但能除去铜离子，同时还能使酒石酸盐分解，COD 值也下降。分解的程度由采用工艺条件而异，pH 值低时，效率较好，加入少量的酸处理废液即可。

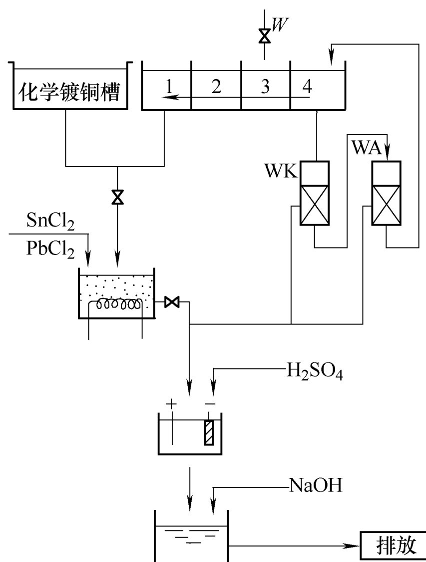


图 17-11　酒石酸盐化学镀铜液的回收工艺流程

图 17-12 所示为化学镀铜液在热分解后进行电解处理的曲线。

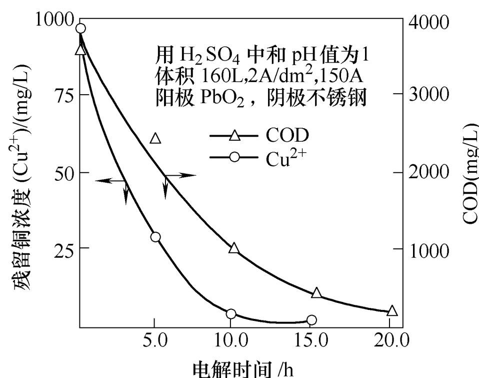


图 17-12　化学镀铜液在热分解后进行电解处理的曲线

如果不进行电解处理，而直接用碱将溶液的 pH 值调整提高到 13 以上，再加入催化剂，可在常温下使镀铜液分解，而铜被沉淀下来，使铜离子的浓度达到 1mg/L 以下，但酒石酸盐却不会分解，且 COD 值较高，此时也不易直接排放，可用硫酸调 pH 值至规定标准范围。

另一方面，若 pH 值不经调整，即使加入催化剂也难以使铜离子浓度分解到规定值以下，所以要将铜的残留液进行电解。用过氧化铅作为不溶性阳极，阴极用不锈钢，经过电解，铜在阴极沉积，于是铜会完全去掉，而酒石酸盐也会分解。之后，只要加入一定量的废硫酸，使 pH 值降低，就可降低 COD 值，达到排放标准。

在工艺流程中，最后清洗槽采用离子交换处理，可达到更佳的效果。但如果多设几级清洗槽，也可不采用离子交换处理。如果是塑料电镀工艺，由于带出量比较多，最好还是再采用离子交换法处理为好。

17.4.2　如何对含 EDTA 络合剂的化学镀铜液进行处理和回收？

图 17-13 所示为含有 EDTA 化学镀铜液的回收流程。

将含有 EDTA 化学镀铜液加入加热反应槽。槽内加入氢氧化钠和催化剂（二氯化铅），于是镀铜液就会迅速分解，使铜沉积为铜粉。因 EDTA 价格较贵，且废液中还含有较高的 COD 值，不利于环保，所以不应直接将 EDTA 的溶液废弃。为了从废液中回收 EDTA，可在含有 EDTA 的废液中加入 1∶1 硫酸，调整 pH 值，使 EDTA 结晶出来。分离出来的结晶虽含有少量的杂质，但仍可作为化学镀铜的调整液使用。图 17-14 所示为用几种酸调整 pH 值时 EDTA 的回收率。

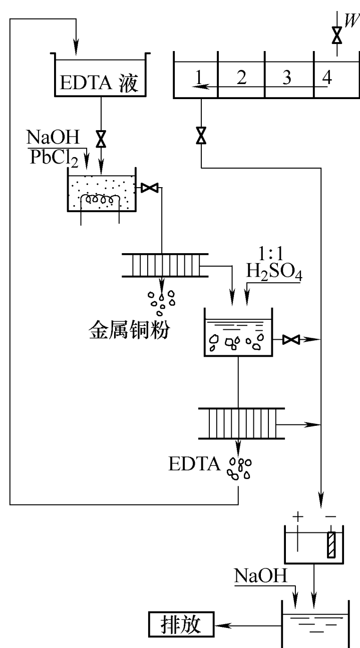


图 17-13　含有 EDTA 化学镀铜液的回收流程

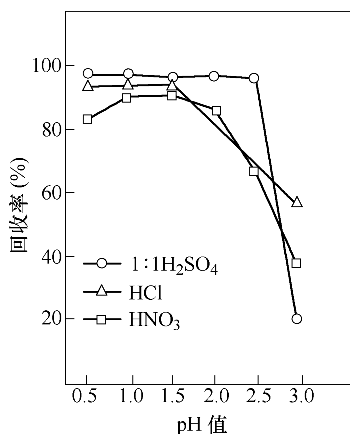


图 17-14　用几种酸调整 pH 值时 EDTA 的回收率

将过滤液和经过清洗槽的清洗液混合，一起通入电解槽。电解槽所用阳极为二氧化铅，阴极为不锈钢板，电流密度为 $4A/dm^2$。经过 12～14h 电解氧化，不仅降低了 COD 值，还除去了溶液中所残留的微量铜离子，如图 17-15 所示。

17.4.3　如何处理碱性刻蚀液？

铜液的处理电路板经碱性刻蚀后，产生大量含铜清洗废水，流出的水呈碱性，含有较稳定的铜氨络合物。在废水中加入硫化钠化合物，破坏了络合物，而生成沉淀下来。加碱调 pH 值至 11，加混凝剂如聚丙烯酰胺等，产生絮沉。经搅拌后，再加无机絮凝剂

(聚合氯化铝)，使之形成较大的矾花，产生共聚沉淀。2h 后，清液中就能有效地去除铜离子，外排的废水中 Cu^{2+} 浓度小于 0.5mg/L。

17.4.4　如何进行铜腐蚀液的处理和回收?

从印制线路板厂排出的废液中，大多是含有大量铜的腐蚀液，这种腐蚀液随着铜继续不断地腐蚀溶解，铜离子浓度逐渐升高，腐蚀速率也随之降低，到一定时间后，腐蚀液就要更换或者进行处理回收。

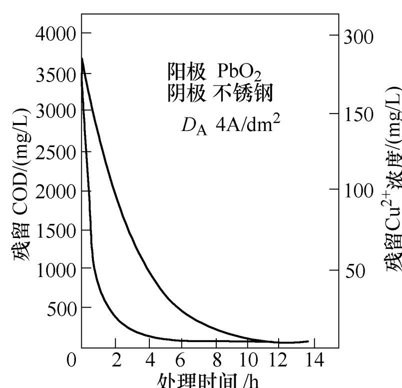
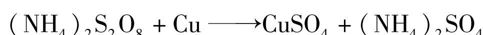


图 17-15　用电解法去除 COD

腐蚀液的主要成分一般用过硫酸铵、三氯化铁、氯化亚铜和铵盐，大多是氧化性溶液。随着铜腐蚀反应的进行，就会不断有分解产物和铜盐积累下来。如果能将这些反应产物去除掉，然后再投加氧化剂使该液恢复使用，腐蚀液就不必废弃。下面就过硫酸铵腐蚀液的处理做简要介绍。

过硫酸铵对铜的腐蚀反应为



$$(NH_4)_2S_2O_8 + Cu \longrightarrow CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

随着铜在腐蚀液中腐蚀，反应产物硫酸铜和硫酸铵在腐蚀液中的浓度逐渐升高，并不断积累下来，于是铜被腐蚀的速度明显下降。此时可将部分腐蚀液取出，经过低温处理，使硫酸铜和硫酸铵沉淀结晶出来，过滤后，将过滤液加入适量新的过硫酸铵，就可以继续使用。

用第一清洗槽的水加入到过滤的沉淀物中，可进行电解处理，铜在阴极析出，残留液为酸性硫酸铵，用氨水调至中性，即可得到硫酸铵肥料。

17.5　化学镀废液中其他有害物的处理和利用

17.5.1　含钴废水如何处理和利用?

在化学镀钴和化学镀钴基合金溶液中，其废液或清洗水中含有一定量的钴。处理含钴废水可采用化学沉淀法、活性炭吸附法、离子交换法、电渗析法和反渗透法等。化学沉淀法比较简单，如果是弱酸性含钴废水（若是碱性废水，加入酸即可)，可将石灰加入到含钴的废水中，进行中和反应，然后加入絮凝剂，如硫酸铝或聚丙烯酰胺，沉淀后过滤即可。根据废水特性，可采用连续操作或间断操作的处理设备，用 pH 计控制进行酸碱中和。此方法的缺点是损失了钴盐和酸碱药剂，另外，处理液盐含量过大，不能重复使用。

也可采用离子交换法和反渗透法，工艺比较复杂，费用较高，但处理水可以回用。

有资料报道，用铝回收废水中的钴，然后过滤，净化效率可达 85%。

17.5.2　如何用隔膜电解法防止粗化液老化?

在塑料电镀工艺中，塑料一般要采用粗化处理工序，通常使用的是高铬酸溶液，含

铬酸 250～400g/L 和硫酸 200～300mL/L。为了防止粗化液老化，可采用隔膜电解法。

以素烧筒为隔膜材料，在阴极室的筒内加入硫酸溶液或粗化液，阳极室内加入老化的粗化液，以铅为电极进行隔膜电解。粗化液在粗化槽和电解槽阴极室之间进行循环，也可间断地将一部分粗化液进行间歇式处理。图 17-16 所示为隔膜电解氧化的原理图。

在阳极室的阳极上，三价铬被氧化生成铬酸，其结果是阳极液的铬酸浓度增加。由于电泳作用，硫酸根 SO_4^{2-} 也由阴极室迁移过来，所以硫酸浓度也增加。另一方面在素烧筒内的阴极室内铬酸被还原。在阴极液中尽管没有投加铬酸，但由于浓度扩散作用，阳极室的铬酸也会迁移过来，并立即被还原成三价铬，所以在电解进行的同时，阴极液中的硫酸铬浓度增加。随着硫酸铬浓度升高，阴极液的黏度增加，变成胶体状，会堵塞隔膜的孔隙，所以阴极液必须经常更换。

试验装置如图 17-17 所示。工艺条件如下：电解槽由聚氯乙烯材料做成；阳极室为 1000mL；阴极室为 400mL；隔膜为陶瓷膜；阳极是 PbO_2 电极；电流密度为 $8A/dm^2$；阴极液是粗化液。

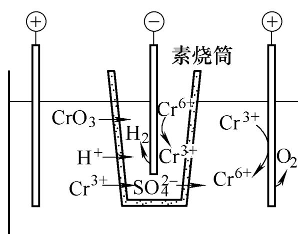


图 17-16　隔膜电解氧化的原理图

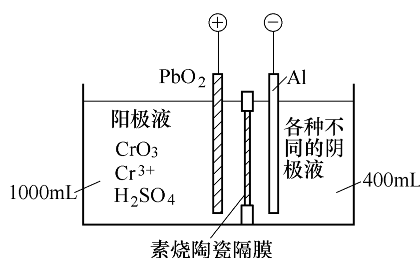


图 17-17　试验装置

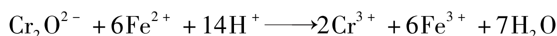
阴极液一般采用第一清洗水或将槽液稀释后的溶液。若阴极液的 pH 值较高时，则电解还原作用很难进行。当粗化液中有铜离子和镍离子共存时，也可用这种隔膜电解法来去除阳离子。

17.5.3　还原-沉淀法处理含铬废水的原理和方法是什么？

还原-沉淀法比较简单实用，使用面比较广。其原理是：先用还原剂将六价铬还原成三价铬离子，然后投加沉淀剂反应生成沉淀，使固液分离即可。采用的还原剂有硫酸亚铁、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠和二氧化硫等。投加的沉淀剂有石灰、碳酸钠或氢氧化钠，将 pH 值调整到 7.5～9.0，使三价铬成为氢氧化铬沉淀。氢氧化铬的溶度积很小，这样就可以达到排放水标准进行排放。再通过固液分离装置，进行污泥脱水，如果采用亚硫酸盐或水合肼进行还原，氢氧化铬还可以回收起来，出售给制革厂用作鞣革原料。

六价铬和几种不同还原剂的反应式如下。

1）硫酸亚铁作为还原剂：



$$Cr_2O^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

2）亚硫酸氢钠作为还原剂：



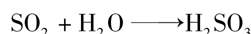
$$2H_2Cr_2O_7 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

3）亚硫酸钠作为还原剂：



$$H_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

4）二氧化硫作为还原剂：



$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$



$$H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

但需要说明的是：以上几种还原剂的还原反应必须在酸性溶液中才能进行。除二氧化硫能在水中产生较强的亚硫酸外，其他三种化学药剂作为还原剂时，最好先将溶液的 pH 值用酸调到 2.0 左右，在这一酸度下还原反应可在 5min 左右完成，随着溶液 pH 的升高，还原反应的速率减缓，如图 17-18 所示。

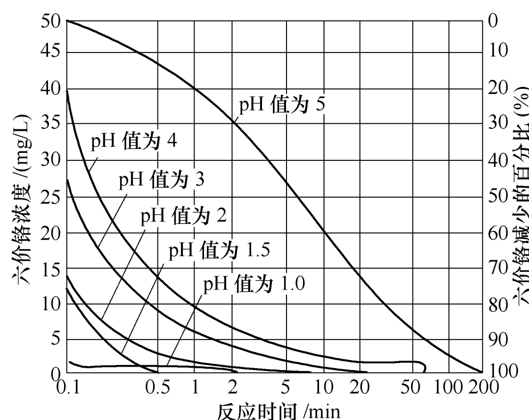
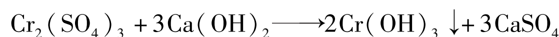


图 17-18　pH 值与还原速率之间的关系

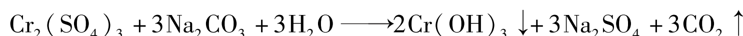
加入不同沉淀剂的沉淀反应如下。

1）石灰乳作为沉淀剂：



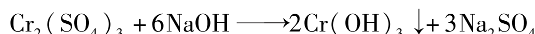
$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CaSO_4$$

2）碳酸钠作为沉淀剂：



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4 + 3CO_2 \uparrow$$

3）氢氧化钠作为沉淀剂：



$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$$

如果想回收较纯净的氢氧化铬，则还原剂不用硫酸亚铁，也不用石灰乳调节 pH 值，而是用氢氧化钠或碳酸钠，可得到较纯净的氢氧化铬，然后单独进行固液分离。分离的方法是将氢氧化铬污泥用泵送到污泥浓缩器中去，进行浓缩处理，然后用压缩机将氢氧化铬单独脱水，压滤出的水流到综合集水池中进一步处理。

目前，还原剂用量比较多的是亚硫酸钠或亚硫酸氢钠，二氧化硫因是气体，使用时需用钢瓶来装，用起来不太方便。要根据废水中六价铬的含量来计算决定还原剂的加入量。还原沉淀法处理含铬废水的工艺条件如表 17-6 所示。

表 17-6　还原沉淀法处理含铬废水的工艺条件

还原剂名称	投药质量比理论值	质量比实际值	出水 Cr^{6+} 浓度/(mg/L)	水质 Cr^{3+} 浓度/(mg/L)	说　明
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Cr^{6+}:FeSO_4 \cdot 7H_2O = 1:16$	1:(25～32)	<0.5	<1.0	六价铬浓度高，比例可降低
$NaHSO_3$	$Cr^{6+}:NaHSO_3 = 1:3.16$	1:(4～8)	<0.5	<1.0	若用焦亚硫酸钠，含量近70%(质量分数)左右
Na_2SO_3	$Cr^{6+}:Na_2SO_3 = 1:3.64$	1:6	<0.5	<1.0	亚硫酸钠含量仅60%～70%(质量分数)
SO_2	$Cr^{6+}:SO_2 = 1:1.85$		<0.5	<1.0	是气体，需用钢瓶装
$N_2H_4 \cdot H_2O$	$Cr^{6+}:N_2H_4 \cdot H_2O = 1:0.72$	1:1.5	<0.5	<1.0	

若废水处理池装有氧化还原电位计的，实际投药量可根据氧化还原电位计的指示来控制。氧化还原电位计与六价铬浓度之间的关系如表 17-7 所示。

表 17-7　氧化还原计电位计与六价铬浓度之间的关系

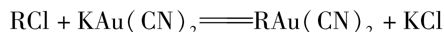
氧化还原电位计/mV	Cr^{6+} 浓度/(mg/L)	氧化还原计/mV	Cr^{6+} 浓度/(mg/L)
590	40	330	1
570	10	300	0
540	5		

还可采用新型固液分离手段——气浮法。硫酸亚铁还原气浮法的特点，主要是利用 $Fe(OH)_3$ 凝胶体的强吸附能力，来吸附废水中的氢氧化物 $Cr(OH)_3$ 沉淀，形成共絮体，这种共絮体能有效地被气泡黏着，并浮在上面，以去除之。如果用亚硫酸盐、二氧化硫为还原剂，可以投加阴离子型 PAM 凝聚体，以聚集金属氢氧化物胶粒，形成大的矾花而上浮。氢氧化物上浮时要求微气泡的直径最好小于50μm，这样分离的效果较好。废水中 Cr^{6+} 含量对气浮效果也有影响。

气浮法固液分离技术适应性强，可处理塑料电镀的粗化液，也可处理含铬钝化液和混合废水。不仅可去除重金属氢氧化物，也可以同时去除其他悬浮物、乳化油、表面活性剂等，并可连续处理，管理方便，便于操作自动化。

17.5.4　如何用离子交换法处理含金废水？

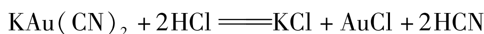
化学镀金常以 $KAu(CN)_2$ 络合阴离子的形式存在。由于金是比较贵重的金属，为了更好地回收得到纯金，可以采用离子交换法，使用阴离子交换树脂进行处理。其工作原理如下：



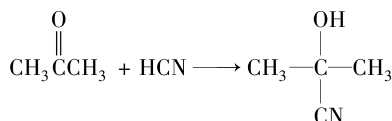
$$RCl + KAu(CN)_2 = RAu(CN)_2 + KCl$$

由于 $Au(CN)_2^-$ 络合阴离子的交换电位较高，当采用丙酮-盐酸溶液再生，可以获

得较满意的结果，洗脱率可达 95% 以上。其反应式如下：

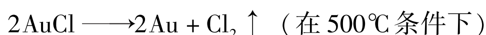


$$KAu(CN)_2 + 2HCl = KCl + AuCl + 2HCN$$



$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + HCN \longrightarrow CH_3-\underset{CN}{\overset{OH}{C}}-CH_3$$

在洗脱过程中，络合阴离子 $Au(CN)_2^-$ 被 HCl 破坏生成 AuCl 和 HCN，HCN 与丙酮作用，而 AuCl 不溶于水，却溶于丙酮。因此，可被丙酮从交换树脂上洗脱下来。将洗脱液用水浴加热，再经过蒸馏回收丙酮后，此时 AuCl 即沉淀析出。再将 AuCl 烘干，并在 500℃下灼烧 2 ~ 3h，即得到黄金，反应式如下：



$$2AuCl \longrightarrow 2Au + Cl_2\uparrow \quad (在 500℃条件下)$$

其工艺流程图如图 17-19 所示。采用凝胶型强碱性阴离子交换树脂 717，其对金的交换容量为 170 ~ 190g/L；树脂 711 为 160 ~ 180g/L。处理后出水不进行回用，经破氰处理后即可排放。

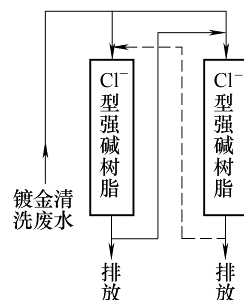


图 17-19　离子交换法处理含金废水工艺流程图

为了提高回收黄金的纯度，可用浓硝酸对黄金进行煮沸提纯，每次煮 1h，然后用去离子水清洗，至洗出水呈中性为止，过滤、烘干、灼烧后，即可得到纯度为 99.5% 的黄金。如再经王水溶解，用二氧化硫或维生素 C 等还原剂提纯，则可获得纯度为 99.9% 的黄金。

17.5.5　如何从含银废水中处理和回收银?

从含银废水中处理和回收银的方法，有化学沉淀法、离子交换法和电解法等。通常多采用电解法处理和回收，即将含银的回收槽或废水引入到电解槽中，通过电解在阴极沉积回收金属银。图 17-20 所示为化学镀银废水处理流程，电解槽阳极为石墨，阴极采用不锈钢板，电压一般为 5 ~ 10V，电流密度为 0.3 ~ 0.5A/dm^2，电流效率可达 30% ~75%。电解回收的银经过一段时间的电解后，可以从阴极上脱落下来，纯度能达到 99%。这种电解槽通常设在化学镀银槽的旁边或后面的回收槽旁，回收液引入电解槽进行电解回收银，电解后的出水返回到回收槽。循环进行电解，可以将带出液中 95% 以上银进行回收。回收槽后面的清洗采用逆流清洗。

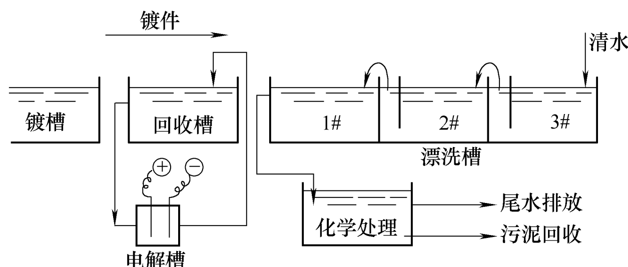


图 17-20　化学镀银废水处理流程

采用沉淀转换法可以回收银盐。该法是根据氯化银和硫化银溶度积及溶解度的不同，加入过量的硫化钠，使银转化为硫化银沉淀。然后加入硝酸，银转化为硝酸银，硫以单体析出，经浓缩和结晶，即得到固体硝酸银。

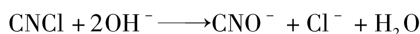
17.5.6　含氰废水如何处理？

含氰废水处理方法有化学氧化法、电解法、离子交换法、膜分离法、活性炭吸附法及臭氧法等。目前我国大多采用化学氧化法，即碱性氯化法。

碱性氯化法是在碱性条件下破氰的，通常是采用次氯酸钠、漂白粉和液氯等做氧化剂，将氰化物进行氧化破坏。以次氯酸钠破氰为例，基本原理是利用次氯酸根的氧化作用，其反应式如下：

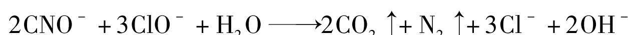


$$CN^- + ClO^- + H_2O \longrightarrow CNCl + 2OH^-$$



$$CNCl + 2OH^- \longrightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O$$

由上式可看出，在酸性条件下，剧毒的 CNCl 不易转化为微毒的 CNO^-。因此，必须先将废水的 pH 值调整到 11 以上，然后再进一步氧化，才能生成二氧化碳和氮气。



$$2CNO^- + 3ClO^- + H_2O \longrightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 3Cl^- + 2OH^-$$

图 17-21 所示为一级连续氧化处理含氰废水处理流程图。

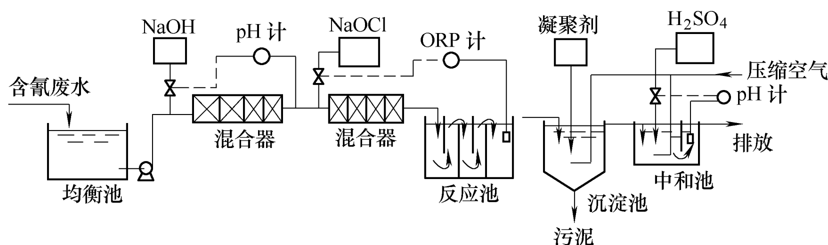


图 17-21　一级连续氧化处理含氰废水处理流程图

含氰废水流入均衡池，经均衡浓度后，用泵打入管状混合器，并在混合器前投加碱液，投碱量由 pH 计控制，使废水的 pH 值控制在 11 ~ 12。在进入第二个混合器之前投加次氯酸钠溶液，投加量可由氧化还原电位计控制，一般控制氧化还原电位为 300mV。投药后的废水经过反应池，使其停留一段时间进行反应。然后进入加入了高分子絮凝剂的沉淀池，以加速重金属氢氧化物的沉降，并间歇地将废泥排出。沉淀池排出的水 pH 值比较高，不能直接排放，需进一步在中和池中调节，达到 pH 值为 6.5 ~ 8.5 时再排放或回用。还可以将沉淀池改用气浮法，使固液分离，则效果更好。如果没有条件使用 pH 计和氧化还原电位计进行控制的，也可人为控制投药量，并经常测定出水的余氯量来确定。

17.6　化学镀综合废水的处理和利用

17.6.1　化学法综合废水处理的原理和工艺是什么？

通常可把化学镀的废水分成若干水系，如铬系废水、氰系废水和酸碱混合废水等。

化学法综合处理废水必须考虑各项废水的特性。典型的化学法综合处理废水工艺流程如图 17-22 所示。

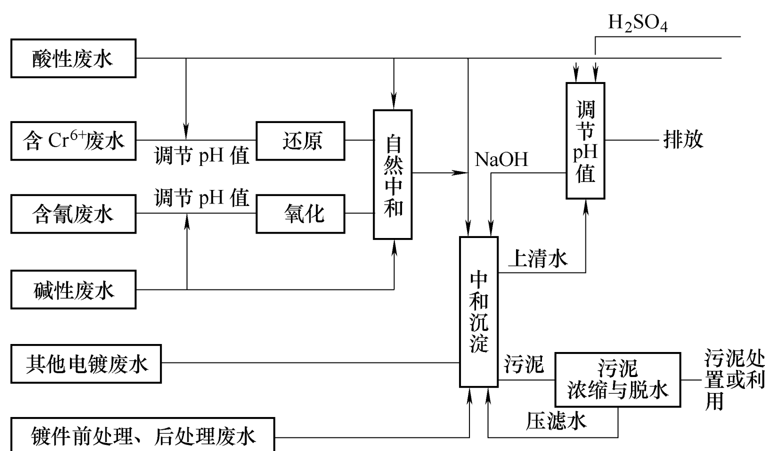


图 17-22　化学法综合处理废水工艺流程

含六价铬废水用酸性废液调节 pH 值，使六价铬还原为三价铬。含氰废水用碱性废液调节 pH 值后，用完全氧化法破坏氰化物。这两股水处理后可以互相自然中和，也可同其他废水合并后，进行中和沉淀。沉淀物经过固液分离、浓缩、脱水后，可综合利用。

化学法综合处理混合废水的关键是 pH 值和氧化还原电位计的控制。如果采用 pH 计和氧化还原电位计的自动控制系统，即可精确控制 pH 值和氧化还原电位值，可以较好地处理含 Cr^{6+} 废水和含氰废水。但要注意使用电极的维护，每天要用清水冲洗，并用标准溶液进行校正；每周用质量分数为 5% HCl 清洗一两次；经常检查电极玻璃泡是否有沾污或损坏，如果发现有问题，应及时更换或处理，否则会导致自控失常，而严重影响废水处理质量。另外，还要注意投加的药剂浓度不能太高，投加的速度不能太快。

混合废水连续处理和自动控制系统是近几年来发展起来的，打破了传统的在池内调节的方式，实现了管道式自动连续调节 pH 值，还配有自动控制、调节、显示、记录和检测等仪表，达到了混合废水处理全自动化。图 17-23 所示为废水处理自动控制原理图。

17.6.2　如何用离子交换法进行综合废水的处理和利用?

对于含有镍、铜、铁、锌等金属离子和氰的混合废水，而不含铬时，可采用三床离子交换法处理，其工艺流程如图 17-24 所示。当废水通过强酸性阳离子交换树脂柱时，各种金属离子被吸附，然后用酸再生。当通过弱碱性阴离子交换树脂柱时，将各种络合阴离子吸附，然后用碱再生。废水再通过强碱性阴离子交换树脂柱时，又将氰根和其他阴离子吸附，用碱再生。

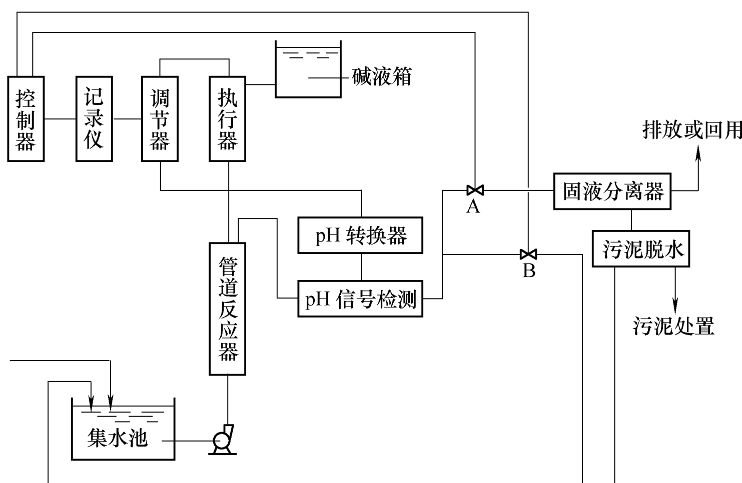


图 17-23　废水处理自动控制原理图

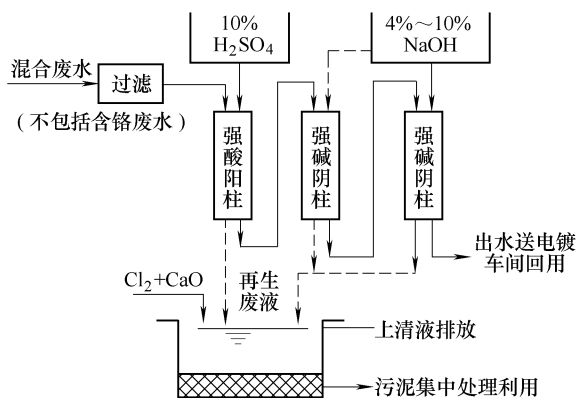


图 17-24　三床离子交换树脂法处理混合废水工艺流程

将阳离子交换树脂柱和阴离子交换树脂柱的洗脱液进行中和，再用氧化剂氯气氧化破坏氰化物，使用石灰将重金属沉淀下来，再生的洗脱液处理后即可排放。经离子交换法处理后的出水就可以回用了。若混合废水中也不含氰化物，则可省掉弱碱性阴离子交换树脂柱，三床可改为两床，仅用强酸性阳离子交换树脂柱和强碱性阴离子交换树脂柱即可。

17.6.3　化学中和沉淀法处理综合废水的原理和工艺是什么？

化学中和沉淀法是首先向废水中投加碱性物质，调整废水的 pH 值，使各种重金属离子生成相应的氢氧化物沉淀，然后进行固液分离。水中的剩余浓度仅与 pH 值有关。部分金属离子浓度积和 pH 值的关系如表 17-8 所示，部分金属离子生成沉淀时的 pH 值

如表 17-9 所示。从表中可以求得，各种金属离子在处理时达到排放标准的 pH 值。但需要说明的是，列出的 pH 值是单一金属离子存在条件下达到排放标准的 pH 值，当废水中含有多种金属离子时，由于中和产生的协同共沉作用，可能有些在 pH 值较高下才能沉淀的重金属离子，被在 pH 值较低下生成的氢氧化物吸附而共同沉淀下来。

表 17-8　部分金属离子浓度积和 pH 值的关系

金属离子	金属氢氧化物	溶度积	排放标准/(mg/L)	达标 pH 值
Cd^{2+}	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}	0.1	10.2
Co^{2+}	$Co(OH)_2$	2.0×10^{-16}	1.0	8.5
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}	0.5	5.7
Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}	1.0	6.8
Pb^{2+}	$Pb(OH)_2$	2.0×10^{-16}	1.0	8.9
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	5.0×10^{-17}	5.0	8.04
Mn^{2+}	$Mn(OH)_2$	4.0×10^{-14}	2.0	9.2
Ni^{2+}	$Ni(OH)_2$	2.0×10^{-16}	1.0	9.0
Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	8.0×10^{-10}		8.95
Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	4.0×10^{-38}		3.2

表 17-9　部分金属离子生成沉淀时的 pH 值

金属离子	常用沉淀剂			pH 值		再溶解 pH 值	大量沉淀后的溶解度/(mg/L)
				沉淀开始	大量沉淀		
Fe^{3+}	NaOH	CaO	Na_2CO_3	2.8	3.5		2
Sn^{2+}	NaOH			3.9	胶体状	10.6	
Al^{3+}	NaOH	CaO	Na_2CO_3	4.3	4.8	8.5	2
Cr^{3+}	NaOH		Na_2CO_3	5.5	6.3~6.5	9.2	2
		CaO		5.5	6.3~6.5		
Be^{2+}	NaOH		Na_2CO_3	5.8			
Cu^{2+}	NaOH	CaO		5.8	7.5		1
			Na_2CO_3	5.8	8.5		
Zn^{2+}	NaOH			7.6	8.3	11	3
		CaO		7.6	8.3		
			Na_2CO_3	7.4	7.9	11	
Ni^{2+}	NaOH	CaO	Na_2CO_3	7.8	9.3		3
Pb^{2+}	NaOH	CaO		7.0	9.5		1
			Na_2CO_3	5.5	6.5	9.0	
Cd^{2+}	NaOH	CaO		9.1	9.5~9.8		3
			Na_2CO_3	7.0	7.2		
Ag^{-}	NaOH			9.5			
			Na_2CO_3	9.25	胶体		

注：沉淀时金属浓度为 100mg/L，沉淀剂浓度为 0.5mol/L，沉淀时间 2h。

通常使用的中和沉淀剂有氧化钙（石灰）、氢氧化钙、氢氧化钠和碳酸钠等。其中氧化钙应用最广，它可同时起到中和及混凝的作用，价格比较便宜，来源也广，处理效果较好，几乎所有重金属离子都能共沉除去。因此，它已成为国内外处理重金属废水的主要中和沉淀剂。

调节控制好混合废水的 pH 值是中和法的关键，由于各种金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH 值有所不同，而实际上混合废水共存离子体系又十分复杂，要满足各种金属离子都完全沉淀，达到排放标准，则应根据实际情况，来选择中和沉淀剂和沉淀工艺。

中和沉淀工艺通常可分为一次中和沉淀和两段中和沉淀法两种。一次中和沉淀法是指一次投加碱剂提高废液的 pH 值，使各种金属离子共同沉淀。一次中和沉淀法工艺流程简单，操作方便，但沉淀物含有多种金属，不利于金属的回收。分段中和沉淀法是根据不同金属氢氧化物在不同 pH 值下沉淀的特性，分段投加碱剂，以控制不同的 pH 值，使各种重金属离子分别沉淀。该法工艺较复杂，对 pH 值控制要求较严格，但有利于分别回收各种不同金属。

当混合废水中含有多种络合剂，且浓度较高，中和沉淀难以进行时，常用石灰乳做中和沉淀剂，使钙离子和络合剂反应，把重金属离子游离出来，从而沉淀去除。

若采用回流法，即将部分石灰中和沉渣返回反应池，可比采用传统石灰中和法节约石灰用量 10% ~30%，并使中和沉渣体积减小，脱水性能也可以得到改善。

17.7　化学镀预处理废液的处理和利用

17.7.1　含油废水如何进行处理和利用?

零部件在化学镀前，为了防锈和成形的需要，表面总会带有或多或少的油污。在进行碱性脱脂或酸性乳化脱脂过程中，常会存留一部分油脂于溶液表面。这种油脂可以利用油水分离器进行回收，就是利用油和水的密度不同，油浮在上面，而水则在下面，通过水的流向控制，可以达到油水分离的目的。

常用的油水分离器有两种。

（1）地面上的油水分离器　其结构比较简单，形状像筒式分液漏斗，可用聚氯乙烯管制作，为立柱状。进水口和排气孔装在上部，中部和底部各装一个阀门，中间阀门用来放油，底部阀门用来放水，中部还装有一个长形玻璃窗。中间阀门放出的油，可通过过滤或其他办法处理回用；下面阀门放出的水，可通过管道流到集水池中。油水分离器的大小可根据处理量来设计。

（2）地下油水分离器　其结构像是一只分成若干格的长形贮槽，水由槽的下部进入槽的第一格，从第一格下部流到第二格的上部，再从第二格下部流到第三格上部……格数越多，分离得越彻底。定期将浮在上面的油脂提升到地上的油水分离器，这样使油水分离得更为彻底。

除油槽如能进行循环过滤，就可以保持它随时都是清洁的，这样既可保证除油工作做得彻底，又不会使带有油污的脏物沾染到工件上，除油槽液也可不经常更换。

17.7.2　酸碱废水如何进行处理和利用?

酸碱废水多在预处理工序中产生，混合后的废水大都带有酸性。来自预处理工序的酸碱废水，通常经由地下油水分离器，而进入到酸碱废水池中。集水池通常有两个，一个处理，另一个集水备用，可交替使用。酸碱集水池多用耐酸混凝土制成，表面涂覆一层耐酸碱的涂料。酸碱废水的处理方法，一般只要酸碱中和，能达到排放标准就可以了。但需考虑的是处理方法要尽量简单，而且成本要低。例如，如何选择使用投放的药剂（既便宜而有效），且投入量尽量要少些。如果废水是酸性的，投入的药剂最方便的是液碱，沉渣较少，但成本相对较高。为了降低成本，也可用石灰石（$CaCO_3$）或白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$），缺点是污泥较多。

经过中和处理的酸碱废水，会有大量的氢氧化物沉淀，有些沉淀物不能直接排放，如含大量氢氧化铁等，这类氢氧化物含水率较高。在进行压滤机压滤脱水前，还需进行污泥浓缩处理，以使其脱掉过多的水分。处理的方法是将中和了的废水用泵送到高效斜板沉淀器中进行快速沉淀，然后上层带有一定悬浮物的水再通过沙滤床过滤，下层是沉渣。污泥还需送到污泥浓缩器中进一步浓缩，经过浓缩的污泥，再送入压滤机压缩，即成为较干的滤饼。滤饼进行统一处理，压滤出的水还可以回用。

17.8　化学镀污泥的处理和利用

17.8.1　为什么进行污泥脱水？污泥脱水如何分类?

化学镀产生的污泥不得随废水稀释任意排放，必须对污泥进行认真处理。经过沉淀后的污泥一般含水率为92%～98%（质量分数），这样的污泥不便于处理和运输，还可能造成二次污染，通常还需要对污泥进行浓缩和脱水。

污泥脱水一般分为机械脱水和自然脱水两种类型。机械脱水常用的有压滤机和离心机，目前我国已有自动板框压滤机和带式压滤机生产；离心机种类也很多，如立式离心机、转筒式离心机、卧式螺旋卸料离心机等，应用较多的是转筒式离心机。自然脱水是将污泥放在浓缩池内停留较长时间后，排出澄清水，使污泥体积减小。

经过机械脱水和自然脱水的污泥，容易收集和运输，可运到处理中心进行处理，也可自行处理和综合利用。但往往还需要经过加热干燥，进一步降低含水率，可采用蒸汽加热法来蒸发水分，也可用回转圆筒式干燥机。

17.8.2　污泥如何利用?

污泥的利用主要有以下几方面：

1）制作墙体用砖。可将污泥和泥土混合烧制成青砖，但污泥掺入量一般不超过20%（质量分数）。另外，上海轻工所与某厂合作进行了利用污泥制造煤渣砖的研究，用污泥制煤渣砖的原料配比（质量分数）是：煤渣75%，污泥15%，石灰8%，磷石膏2%。经过搅拌和烧结，制成煤渣砖。污泥固定在煤渣砖中，砖的性能完全符合建材标准，可认为是一种防止污泥二次污染的可靠方法。使用的污泥还不需要脱水、烘干、粉碎、过筛等工序，既简单又经济。

2）制陶瓷品污泥中的重金属与陶土高温烧结后，与二氧化硅形成一种稳定的固溶体，不仅使重金属元素固定化，同时还增加了陶瓷产品的机械强度。如果污泥中铁含量比较高，可制造人造紫砂陶瓷产品，其色彩可与天然紫砂相比美。制品涂上各种釉料不影响釉料的烧成，同样可以制造各种色彩的地转、面砖和花盆等。陶瓷产品经国际标准的浸渍试验，证明重金属元素在陶瓷中的稳定性相当好。

3）改制塑料品化学法处理的废水所产生的各种污泥，经过脱水、烘干和磨粉等处理，可与聚乙烯塑料混合热炼，即能制成建筑用的泥桶和泥板等用品，使重金属包裹在塑料之中，与环境隔绝，不会造成二次污染。包裹了重金属氧化物粉的制品，具有良好的力学性能和耐蚀性，并具有一定的弹性和耐磨性，在通常的环境下还具有良好的稳定性。

参 考 文 献

［1］ 李宁. 化学镀实用技术［M］. 2 版. 北京：化学工业出版社，2012.

［2］ 李东光. 化学镀液配方与制备 200 例［M］. 北京：化学工业出版社，2012.

［3］ 王立娟，李坚. 木材表面化学镀［M］. 北京：科学出版社，2013.

［4］ 潘继民. 电镀技术 1000 问［M］. 北京：机械工业出版社，2010.

本书以问答的形式，全面系统地介绍了化学镀技术的相关知识。全书共计1031个问题。本书侧重应用技术和解决工业生产中经常遇到的实际问题，针对性和实用性强。其主要内容包括：

◎化学镀基本知识
◎化学镀的预处理
◎化学镀镍
◎化学镀铜
◎化学镀铁
◎化学镀锡
◎化学镀银
◎化学镀铅
◎化学镀金
◎化学镀铂族金属
◎化学镀合金
◎复合化学镀
◎其他化学镀
◎浸镀
◎化学镀层质量检验
◎化学镀车间设计与设备
◎化学镀废水处理及应用

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037
电话服务
服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203
网络服务
机工官网：www.cmpbook.com
机工官博：weibo.com/cmp1952
金书网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版



机械工业出版社微信公众号


机械工业出版社科普平台
科技有的聊


机械工业出版社制造业资讯
制造业那些事儿

上架指导 工业技术／机械工程／表面技术

ISBN 978-7-111-51327-8

策划编辑◎陈保华 ／封面设计◎马精明



定价：78.00元